



# Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone

Nicolas Bererd

## ► To cite this version:

Nicolas Bererd. Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2003. Français. NNT: . tel-00005944

**HAL Id: tel-00005944**

**<https://theses.hal.science/tel-00005944>**

Submitted on 22 Apr 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Remerciements

*C'est ainsi que se doit de commencer ce mémoire. En effet, rien ne serait arrivé au bout sans un bon paquet de personnes. Je me dois de les remercier.*

*Je voudrais dire à **Alain Chevarier**, mon premier directeur de thèse, que j'admire ses connaissances scientifiques, et particulièrement dans le domaine expérimental. Je le remercie de m'avoir appris la rigueur, le recul, le vocabulaire et le penser nécessaire à être un scientifique.*

*Je voudrais dire à **Nathalie Moncoffre**, ma deuxième directrice de thèse, que je la remercie de tout cœur de m'avoir supporté quatre ans, de m'avoir plus souvent qu'à son tour, tiré, poussé, encouragé, rassuré et plein d'autres choses se terminant en –é ! Merci pour tout.*

*Je voudrais commencer par remercier **Herbert Faust**, notre contact à l'ILL. C'est grâce à lui que les manip en conditions réacteur ont pu avoir lieu. J'en profite aussi pour louer ses grandes qualités scientifiques, et son caractère hors du commun.*

*Je remercie **Jean-Paul Piron** d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse, et pour ses remarques qui ont permis de faire avancer (d'un grand pas) ce travail, et ce grâce à sa rigueur et à ses connaissances scientifiques.*

*Je remercie **Emmanuel Balanzat** d'avoir été rapporteur de ce travail, ainsi que notre contact scientifique lors de nos mesures au GANIL (et de l'avoir été aussi le week-end et les jours fériés). De plus, je voudrais en profiter pour louer ses grandes qualités de chercheur.*

*Je remercie **Olivier Vittori** d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Je le remercie pour sa sympathie et sa façon de s'occuper de nous, ceux issus du DEA sciences et stratégies Analytiques.*

*Je remercie de tout cœur **Jean-Marie Gras** d'EDF de m'avoir donné la chance d'être docteur au présent, et donc d'avoir permis la mise en place de cette thèse.*

*Je voudrais remercier **Hubert Catalette** d'EDF en soulignant le plaisir que j'ai eu de pouvoir avoir avec lui de nombreuses discussions à bâtons rompus sur pleins d'autres sujets que la science (et il y en a quantité).*

*Je voudrais aussi remercier **Noëlle Chevarier**. Je voudrais lui dire que c'est grâce à elle que j'ai suivi ce cursus. Je la revois entrer dans l'amphi de licence, et projeter au tableau un transparent montrant deux mains. Je me revois me dire : « Ouah ! C'est ce que je veux faire ! ». Je veux aussi dire que je suis impressionné par toutes ses connaissances scientifiques, son enthousiasme et son cerveau fourmillant d'idées qui m'ont permis d'arriver là où ce travail m'a mené. Je voudrais dire qu'il y a des « vous » qui cache un profond respect et un attachement particulier. J'espère ne pas me ramasser une taloche pour ce paragraphe.*

*Je voudrais aussi remercier **Nathalie Millard-Pinard** pour sa bonne humeur, sa gentillesse, ainsi que ses qualités d'enseignante. Je voudrais la remercier pour les encouragements qu'elle m'a donné en période de rédaction alors qu'elle-même rédigeait son habilitation.*

*Un grand merci à **Philippe Sainsot**, le dieu de matlab, d'avoir développé les programmes qui ont permis l'obtention de tous les coefficients de diffusion de l'uranium de cette thèse.*

*En parlant d'uranium, je remercie **André Plantier**, ancien maître des planteurs de l'Institut. Je le remercie d'avoir implanté, malgré ses réticences, ces 240 échantillons de zirconium et zircone (que j'avais, au passage, passé un mois à polir). Je ne sais pas ce qu'aurait donné cette thèse sans ces échantillons.*

*Je voudrais dire à **Jean-Claude Duclot** que je suis plus que content qu'il puisse lire ces lignes. Merci pour ces nombreux montages, sa bonne humeur, et le regard perçant et vrai qu'il porte sur le monde et les gens.*

*Je voudrais dire que je porte une profonde admiration à **Alain Gardon** qui fait tourner d'une main de maître le 4 MeV de l'institut. Et comme il m'a dit : « On est bon !... Et ça nous étonne toujours ! ». Et là, de partir d'un bon rire. Bref, je le remercie pour tous les moments passés au 4 MeV ainsi que pour sa botte secrète : un geste d'un grand panache permettant de centrer le faisceau sur le quartz des gamelles du Van de Graaff. Je voudrais aussi en profiter pour remercier son pote, **Yves Champelovier**, qui travaille au moins autant qu'Alain afin que les machines tournent.*

*Je voudrais remercier **P. Delichère** ainsi que **Henri Jaffrezic**. L'un m'ayant permis de faire des mesures de XPS et l'autre des mesures de diffraction X (rasantes ou pas) ainsi que de nombreux conseils et une aide précieuse.*

*Je voudrais exprimer à **Charles Madic** de profonds remerciements pour l'aide, les conseils et surtout la somme immenses de connaissances qui m'ont permis d'avancer sur des pistes insoupçonnées lors de cette thèse.*

***Clothilde Gaillard, Gaëlle Carlot, Karine Poulard** je vous admire! Pour votre ténacité, votre bonne humeur, vos coups de gueules ! De plus, je ne saurais jamais vous remercier assez pour le temps que vous avez passé à m'apprendre à me servir de la polisseuse, à manipuler (c'est comme ça qu'on dit) au 4 MeV, et surtout pour la façon dont vous m'avez accueilli au labo. J'ai souvent essayé de prendre exemple sur vous et sur votre acharnement au travail. J'ai peur de n'avoir été sur ce plan là qu'un piètre simulacre.*

*Je vais maintenant remercier mes amis, ceux dans les yeux de qui je me vois grand, fier et, beau, bref bien meilleur que je ne suis vraiment, ceux sans qui je ne serais que l'ombre de celui que je suis :*

***Cédric Cacioppola**, l'homme drôle, qui rit de tout avec un style particulier, avec qui je vis de nombreux moments inoubliables sous une chemise de scout comme sous une cote de maille,*

***Anne-Claire Ranchoup**, la femme de l'ombre, qui arrive à faire faire aux autres ce qu'elle ne veut pas faire. Je sais aussi la gentillesse et la timidité qui se cachent derrière cette façade (ainsi que la sabreuse hors pair),*

***David Seignol**, mon grand copain de toujours (pensez vous, de 18 ans ma bonne dame, plus de la moitié de ma vie). Je ne peux pas lister le nombre de moments de délires énormes passés à ses côtés,*

**Virginie Bonmartin**, la femme qui écoute, avec qui je parle de moi (et croyez-moi, c'est pas souvent) et qui sait tout de ma vie. Où qu'elle soit, elle est quand même là !

**Marie-Constance Cornu**, la femme qui voit, celle qui d'un seul regard sait ce que je pense, merci à elle pour le regard qu'elle me porte, il m'a souvent rassuré,

**Mathilde Vaissade** la femme de cœur, celle qui voit avec des yeux de fées (aubergistes). Merci pour tout tes encouragements, et pour ton sourire,

**Gaëlle Marsal** la femme qui gère. Situation de crises ou autres très bons moments, je me suis souvent reposé sur toi, sur ton jugement et sur ton épaule,

**Cécile Ollagnier**, la femme laconique, tout est dit en deux mots, et bien dit ! L'Irlande est bien loin, et la France bien triste sans toi,

**Nathalie Olivier**, la femme tendre, celle qui m'a laissé un Bart dans mon bureau, et des parfums dans ma cave, celle qui corromps et m'emmène en pique-nique,

**Gaëlle Grenier**, la femme discrète, mais qui pourtant est d'une rare fidélité en amitié. En cas de problème, tu es l'une des premières personnes vers qui nous nous tournons tous,

**Sandrine Lepercq**, la femme qui donne.! Je te remercie pour l'amitié que tu me portes, sache que j'admire la façon dont tu t'investis dans les tâches que tu t'es fixée,

**Sandrine Lapuerta**, la femme qui parle. Je suis plus que content d'avoir eu nombre de ces discussions qui m'ont souvent mis en retard, mais qui m'ont considérablement enrichi, détendu, et globalement, senti bien meilleurs que je ne suis en réalité,

**Alan Maillefaud**, l'homme entier, et qui, par principe, à raison. Merci pour ton amitié et ton soutien,

**Angela Perrat-Mabilon**, la femme qui ressent ! Je suis content de t'avoir rencontré, tu as une rare sensibilité, et un don de compréhension énorme ! Malheureusement, il a fallu aller le chercher en enfer (et je sais de quoi je parle).

**Yves Pipon**, mon colloc' ! de bureau... Merci pour tout, pour ta gentillesse et ton aide ! Merci pour le repas d'avant ma soutenance (enfin merci à **Cécile**),

**Caroline Pichon**, la femme qui rigole, celle avec qui j'ai de bon délire. Je te remercie d'avoir vendu des tup' à ma mère, de m'avoir fait rigoler pendant que je rédigeais, et je te remercie d'être gémeaux.

**Gabriel Cazorla**, mon pote de thèse avec qui j'ai mangé bien souvent à midi, avec qui j'ai déversé tonne de fiel et de venin sur le monde, avec qui j'ai rigolé bien des fois, et que j'ai perdu dans la forêt lors d'un GN.

Je vais maintenant remercier plein de gens à la volée, mais la place me manque : **Peggy (les pompons)** et **Peggy (les grelots)**, **Cédric le postier**, **Loïc**, **Fabien**, **Sylvain**, **Gaëlle la présidente**, **Marie-Anne**, **Magaly**, **Delphine la toulousaine**, **Christian**, **Pascal** et tous les **potes de l'escrime**, **Rachel**, **Sandrine**, **Maître Mouchet**, **Giacomo**, **Cyrille** et tous ceux que j'oublie...

A la femme planquée dans l'ombre et qui regarde,

A ma **mère**, ma **sœur** et **Franck** qui ont dû subir stress et doute, qui m'ont aidé, poussé, hébergé, nourri, blanchi et ce, avec amour,

Enfin, à mon **Père**, qui n'est plus là et qui me manque. Puisses tu me regarder avec fierté et bienveillance.





# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

## **Président de l'Université**

Vice-Président du Conseil Scientifique  
Vice-Président du Conseil d'Administration  
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la  
Vie Universitaire  
Secrétaire Général

## **M. le Professeur D. DEBOUZIE**

M. le Professeur J.F. MORNEX  
M. le Professeur R. GARRONE  
M. le Professeur G. ANNAT  
  
M. J.P. BONHOTAL

## SECTEUR SANTE

### **Composantes**

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec  
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche  
UFR de Médecine Lyon-Nord  
UFR de Médecine Lyon-Sud  
UFR d'Odontologie  
Institut des Sciences Pharmaceutiques et  
Biologiques  
Institut Techniques de Réadaptation  
Département de Formation et Centre de  
Recherche en Biologie Humaine  
Département de Formation à la Recherche et à  
l'Evaluation Pédagogiques

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND  
Directeur : M. le Professeur X. MARTIN  
Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE  
Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY  
Directeur : M. le Professeur J.DOURY  
Directeur : M. le Professeur F. LOCHER  
  
Directeur : Mme le Professeur D. BOISSON  
Directeur : M. le Professeur P. FARGE  
  
Directeur : M. le Professeur M. LAVILLE

## SECTEUR SCIENCES

### **Composantes**

UFR de Physique  
UFR de Biologie  
UFR de Mécanique  
UFR de Génie Electrique et des Procédés  
UFR Sciences de la Terre  
UFR de Mathématiques  
UFR d'Informatique  
UFR de Chimie Biochimie  
UFR STAPS  
Observatoire de Lyon  
Institut des Sciences et des Techniques de  
l'Ingénieur de Lyon  
Département de 1<sup>er</sup> cycle Sciences  
IUT A  
IUT B  
Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE  
Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET  
Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID  
Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET  
Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE  
Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE  
Directeur : M. le Professeur M. EGEA  
Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF  
Directeur : M. P. THIRIET Maître de Conférences  
Directeur : M. le Professeur R. BACON  
  
Directeur : M. le Professeur J.P. PUAX  
Directeur : M. J.C. DUPLAN Maître de Conférences  
Directeur : M. le Professeur M. ODIN  
Directeur : M. le Professeur G. MAREST  
Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

# Résumé

Cette thèse a pour contexte l'entreposage direct des assemblages de combustible usé après fonctionnement en réacteur. Afin d'obtenir des données sur les capacités de la gaine comme barrière à la diffusion de l'uranium, nous avons mené une étude fondamentale visant à modéliser l'évolution de la face interne de la gaine sous et en l'absence d'irradiation.

Le comportement du zirconium en conditions réacteur a tout d'abord été étudié auprès du réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble. Une cible mince d'uranium enrichie en isotope fissile a été placée sur un échantillon de zirconium, l'ensemble étant irradié par un flux de neutrons thermiques induisant la fission de l'uranium du dépôt. Le suivi de l'évolution énergétique des produits de fission formés a permis de mettre en évidence deux phases : l'oxydation du zirconium, puis la diffusion de l'uranium dans la zircone formée à la température de 480°C. Un coefficient de diffusion sous irradiation a été mesuré et vaut  $10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Afin de pouvoir mettre clairement en évidence l'effet de l'irradiation par les produits de fission sur l'oxydation du zirconium, des mesures d'oxydation thermique et sous irradiation de  $^{129}\text{Xe}$  ont été effectuées respectivement à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) et au GANIL à Caen. Elles ont montré que l'oxydation est fortement accélérée par l'irradiation, et que la température joue un rôle négligeable jusqu'à 480°C.

Par ailleurs, la diffusion thermique de l'uranium dans le zirconium et la zircone a été étudiée à l'IPNL par couplage implantation ionique/RBS. Cette étude montre que l'uranium diffuse dans le zirconium alors qu'il se retrouve piégé dans la zircone sous forme  $\text{UO}_3$ .





# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>1</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ÉTUDE .....</b>	<b>15</b>
.I. LES RÉACTEURS À EAU SOUS PRESSION.....	15
.I.1. Evolution du combustible en réacteur.....	18
.I.2. Evolution physico-chimique de la gaine en réacteur.....	19
.I.2.1. Oxydation de la gaine.....	20
)iInterface eau/gaine.....	20
)iiInterface gaine/combustible.....	21
.I.2.2. Hydruration de la gaine dans le réacteur.....	22
.I.3. Contamination de la gaine.....	22
.I.3.1. Les produits d'activation.....	22
.I.3.2. Les actinides.....	23
.I.3.3. Les produits de fission.....	25
.III. L'AVANT DU CYCLE ÉLECTRONUCLÉAIRE.....	28
.II.1. Qu'est-ce qu'un déchet nucléaire ?.....	28
.II.2. Le stockage et l'entreposage des déchets.....	29
.II.2.1. L'entreposage à sec des déchets.....	30
.II.2.2. Positionnement de notre étude.....	31
<b>CHAPITRE II : ETUDE DU COMPORTEMENT DU ZIRCONIUM EN CONDITIONS RÉACTEUR.....</b>	<b>33</b>
.I. L'INSTITUT LAUE LANGEVIN (ILL).....	33
.I.1. Description de la voie PN1 de l'ILL.....	33
.I.1.1. La cible.....	34
.I.1.2. Le spectromètre de masse Lohengrin.....	34
.I.1.3. La chambre d'ionisation.....	35
.I.2. Principe des mesures.....	36
.II. EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES.....	38
.II.1. Estimation de la température de la cible Zr/Oxyde d'actinide.....	39
.II.2. Mise en évidence de deux phases dans l'évolution des spectres énergétiques.....	40
.II.3. Etude de la première phase.....	41
.II.3.1. Résultats bruts.....	41
.II.3.2. Obtention de la cinétique d'oxydation du zirconium à la température estimée de 400°C.....	42
.II.4. Etude de la deuxième phase.....	45
.II.5. Problèmes posés par ces expériences préliminaires : .....	46
.III. MISE EN ŒUVRE DE LA MESURE EN LIGNE DE LA TEMPÉRATURE DE LA CIBLE SUR LA VOIE PN1.....	47
.III.1. Etalonnage du pyromètre.....	48
.III.2. Fabrication et test des miroirs.....	49
.III.3. Test du hublot en quartz.....	51
.IV. RÉSULTATS OBTENUS EN TEMPÉRATURE CONTRÔLÉE.....	52
.IV.1. Présentation globale des résultats.....	53
.IV.2. Etude de l'oxydation du zirconium en conditions réacteur.....	54
.IV.3. Etude de la diffusion de l'uranium dans la zircone en conditions réacteur.....	57

.VBILAN DES RÉSULTATS.....	65
<b>CHAPITRE III : ETUDE DE L'EFFET DES DÉFAUTS D'IRRADIATION SUR L'OXYDATION DU ZIRCONIUM.....</b>	<b>67</b>
.IDONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'OXYDATION THERMIQUE DU ZIRCONIUM.....	67
.I.1.Les différentes formes allotropiques de la zircone.....	67
.I.2.Cinétique d'oxydation et interprétation classique.....	69
.I.2.1.Etape pré-transitoire.....	70
.I.2.2.La transition cinétique.....	71
.I.2.3.Etape post-transitoire.....	72
.IIETUDE EXPÉRIMENTALE DE L'OXYDATION THERMIQUE DU ZIRCONIUM.....	73
.II.1.Méthode expérimentale.....	73
.II.1.1.Préparation des échantillons.....	73
.II.1.2.Recuits sous vide secondaire.....	73
.II.1.3.Mesure de l'épaisseur d'oxyde formé par la rétrodiffusion élastique coulombienne (RBS).....	74
.II.2.Résultats.....	75
.II.2.1.Dépendance du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans ZrO <sub>2</sub> avec la pression partielle d'oxygène PO <sub>2</sub> .....	77
.II.2.2.Dépendance du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans ZrO <sub>2</sub> avec la température.....	79
.IIIEETUDE EXPÉRIMENTALE DE L'OXYDATION DU ZIRCONIUM SOUS IRRADIATION DE <sup>129</sup> Xe.....	81
.III.1.Méthode expérimentale.....	81
.III.1.1.Description de la voie IRRSUD au GANIL [63].....	81
.III.1.2.Description de la cellule d'irradiation.....	82
.III.2.Cinétiques d'oxydation sous irradiation.....	84
.III.3.Etude physico-chimique et structurale de la zircone formée sous irradiation.....	86
.III.3.1.Etude par microscopie électronique.....	86
.III.3.2.Etude structurale de la zircone par diffraction de rayon X.....	87
)iDescription du diffractomètre et principe :.....	87
)iiAnalyse qualitative et identification des différents pics :.....	88
)iiiAnalyse quantitative des phases quadratique et monoclinique.....	89
)ivRésultats pour les échantillons irradiés à 480°C.....	90
)vRésultats pour les échantillons irradiés à 280°C.....	91
)viInterprétation de ces résultats.....	92
.IVMISE EN ÉVIDENCE DE L'INFLUENCE DES DÉFAUTS D'IRRADIATION SUR L'OXYDATION DU ZIRCONIUM.....	93
.VCOMPARAISON ENTRE L'OXYDATION DU ZIRCONIUM EN CONDITIONS RÉACTEUR ET L'OXYDATION SOUS IRRADIATION DE <sup>129</sup> Xe.....	95
.V.1.Effet du débit de dose sur l'oxydation du zirconium.....	96
.V.2.Effet du nombre moyen de lacunes créées sur l'oxydation du zirconium.....	99
.V.2.1.Evaluation du nombre de défauts créés à l'ILL.....	99
.V.2.2.Evaluation du nombre de défauts créés au GANIL.....	101
.VIBILAN DES RÉSULTATS.....	103
<b>CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DIFFUSION THERMIQUE DE L'URANIUM DANS LE ZIRCONIUM ET DANS LA ZIRCONNE.....</b>	<b>105</b>
.IPROTOCOLE EXPÉRIMENTAL :.....	106
.I.1.Préparation des échantillons.....	107
.I.2.Implantation ionique de l'uranium <sup>238</sup> .....	108
.I.3.Analyse par faisceaux d'ions.....	110
.I.3.1.Mesure des profils de concentration de l'uranium par RBS. ....	110

.I.3.2.Etude de la contamination en oxygène des échantillons de zirconium par NBS (Nuclear Backscattering Spectroscopy) : .....	111
.I.4.Détermination des conditions expérimentales optimales de pression et de température pour l'étude de la diffusion de l'uranium .....	113
.I.4.1.Cas de la diffusion de l'uranium dans le zirconium .....	113
.I.4.2.Cas de la diffusion de l'uranium dans la zircone .....	116
.II.ETUDE DE LA DIFFUSION THERMIQUE DE L'URANIUM DANS LE ZIRCONIUM.....	117
.II.1.Résultats expérimentaux.....	117
.II.2.Modélisation de l'évolution des profils de distribution.....	124
.II.2.1.Formalisme [55].....	124
.II.2.2.Description du programme de modélisation.....	128
.II.3.Extraction des coefficients de diffusion apparents de l'uranium dans le zirconium.....	130
.II.4.Diagramme d'Arrhenius.....	132
.III.ETUDE DE LA DIFFUSION THERMIQUE DE L'URANIUM DANS LA ZIRCONNE.....	134
.III.1.Résultats expérimentaux.....	134
.III.2.Etude du degré d'oxydation de l'uranium par XPS.....	136
.III.2.1.Principe.....	136
.III.2.2.Analyse qualitative.....	136
.III.2.3.Résultats.....	137
.III.3.Analyse cristallographique de la zircone implantée par diffraction X en incidence rasante :.....	139
.III.3.1.Choix de l'angle d'incidence :.....	139
.III.3.2.Analyse qualitative et identification des différentes raies :.....	140
.III.3.3.Résultats.....	141
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>143</b>
<b>ANNEXES 1 : IMPLANTATION IONIQUE ET RBS.....</b>	<b>145</b>
.II.IMPLANTATION IONIQUE .....	145
.II.ANALYSE PAR FAISCEAUX D'IONS.....	148
.II.1.Principe de l'analyse par rétrodiffusion élastique (RBS).....	148
.II.1.1.Localisation des atomes cibles en profondeur.....	149
.II.1.2.Résolution en profondeur.....	152
.II.2.Les moyens expérimentaux utilisés en analyse par faisceau d'ions .....	153
.II.2.1.L'accélérateur Van de Graaff de 4 MV de l'IPNL.....	153
.II.2.2.La chambre d'analyse.....	155
<b>ANNEXE 2 : THÉORIE DE LA DIFFUSION SOUS IRRADIATION.....</b>	<b>157</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>163</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>169</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>177</b>



# INTRODUCTION

La production d'énergie nucléaire est accompagnée de celle de substances radioactives qui doivent faire l'objet d'une gestion rigoureuse de manière à réduire leur impact sur l'homme et l'environnement à un niveau aussi faible que possible.

En France, la gestion des déchets radioactifs est devenue une question publique, ce qui a amené le législateur à s'en saisir. La loi du 30 décembre 1991 [1], aujourd'hui reprise dans l'article du code de l'environnement, indique les voies à explorer pour déterminer les modes de gestions opérationnels. Elle prévoit un important programme de recherches structuré autour de trois grands axes :

- séparation et transmutation.
- stockage en formation géologique profonde.
- conditionnement et entreposage de longue durée.

L'entreposage de longue durée des colis est une manière d'introduire de la flexibilité dans les stratégies futures. Il doit permettre d'accueillir les colis de déchets à vie longue pour une importante durée (de quelques centaines d'années) tout en autorisant leur reprise ultérieure dans des conditions de sûretés garanties.

Deux concepts d'entreposage à sec ont été proposés par le CEA [2] :

- l'entreposage en surface, constitué de puits ou d'alvéoles enterrés, surmontés d'un bâtiment où s'effectue la conduite de l'installation.
- l'entreposage en sub-surface, qui est un entreposage situé en faible profondeur (quelques dizaines de mètres sous la surfaces du sol). Il comprend des puits ou alvéoles et des galeries creusées à flanc de colline, par exemple, permettant l'accès par une voie horizontale.

Ce travail de thèse a été cofinancé par EDF et le CNRS. Il s'inscrit dans l'hypothèse d'un entreposage de longue durée des combustibles usés. Pendant le fonctionnement en réacteur, la gaine est oxydée et contaminée en produits de fission et actinides [3]. L'impact radiobiologique potentiel à long terme des actinides est important car ce sont des émetteurs  $\alpha$  de longue période. Pendant la phase d'entreposage, les actinides ont une probabilité de diffuser dans la gaine sous l'effet de la température (de l'ordre de 100°C). Pour mémoire la puissance thermique dégagée par un assemblage UOx décroît progressivement de 1220 W pendant les cinq premières années d'entreposage à 200 W au bout de 100 ans. Pour un combustible MOx, la chaleur dégagée passe de 2850 W à 1000 W au bout de 100 ans. Cette diffusion peut être accélérée par les défauts créés par l'irradiation  $\alpha$  et les défauts induits pendant la phase d'exploitation, elle est aussi tributaire de l'oxydation de la gaine.

Notre étude a porté plus particulièrement sur le comportement de l'uranium. Nous avons étudié l'influence de l'irradiation par des produits de fission, afin d'accélérer les processus d'oxydation du zirconium et de diffusion de l'uranium dans la zircone formée.

Après avoir présenté le contexte de la thèse, ce mémoire est divisé en en trois parties majeures :

- étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'uranium dans la zircone en conditions réacteur.
- étude des effets d'irradiations sur l'oxydation du zirconium.
- étude des effets d'irradiation sur la diffusion de l'uranium dans la zircone et dans le zirconium.

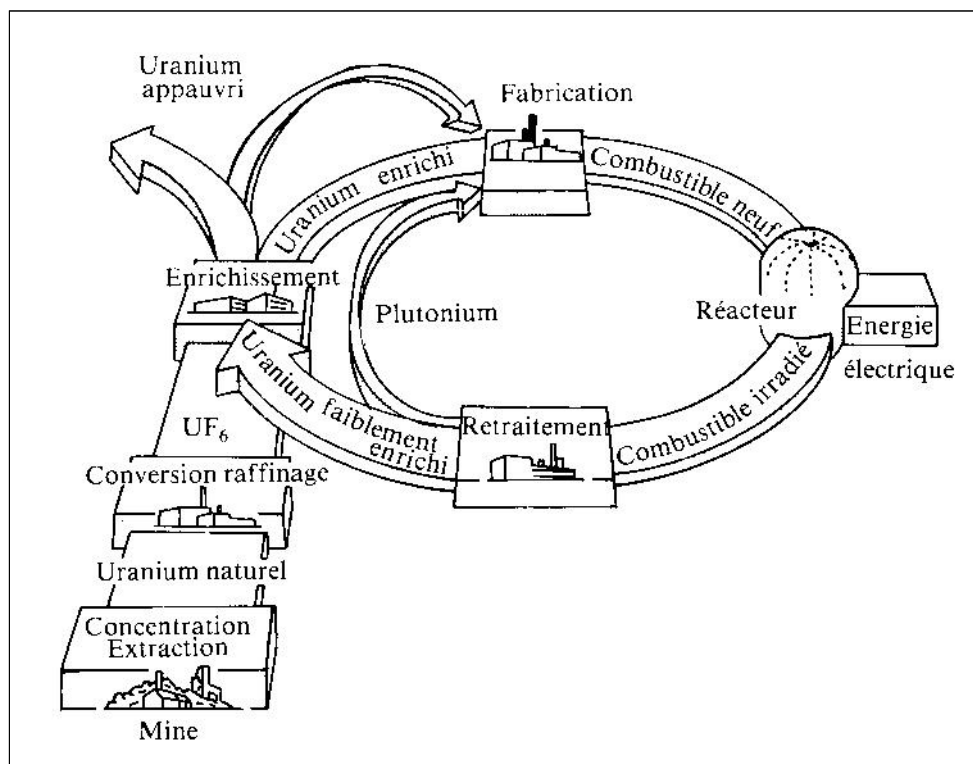
Ces données permettront d'obtenir des coefficients de diffusion thermique de l'uranium dans la zircone et le zirconium, mais aussi des coefficients de diffusion rendant compte d'une diffusion assistée par les dépôts d'énergie effectués lors de ralentissement électronique et les défauts créés par les produits de fission.

# Chapitre I : Contexte de l'étude

Ce chapitre a pour but de décrire le contexte de notre étude réalisée dans le cadre du Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire (PACE) du CNRS. Nous rappellerons tout d'abord les évolutions des assemblages de combustible au cours du fonctionnement des réacteurs à eau pressurisée, puis nous situerons notre étude dans au sein des recherches de PACE.

## .II Les réacteurs à eau sous pression

Le cycle du combustible nucléaire désigne l'ensemble des opérations nécessaires pour approvisionner en combustible les réacteurs nucléaires puis pour stocker, retraiter et recycler ce combustible. La France dispose sur son territoire de toutes les installations nécessaires à ces différentes opérations. Elles sont schématisées sur la figure 1. Celles-ci permettent d'alimenter en combustible (pastilles de  $\text{UO}_2$  frittées et enrichi en  $^{235}\text{U}$ ) les réacteurs REP.



**Figure 1:** Le cycle du combustible en France. [4].

La France compte 58 réacteurs à eau sous pression (REP) exploités par EDF (chiffre de 2000). Ils sont répartis sur 19 sites. La distribution des réacteurs selon leur puissance est la suivante [5] :



- 4 réacteurs de 1450 MW,
- 20 réacteurs de 1300 MW,
- 34 réacteurs de 900 MW dont 19 fonctionnant avec du combustible de type MOX (Oxyde mixte d'uranium et de plutonium).

La production d'énergie dans les centrales nucléaires est basée sur la libération d'énergie lors de réactions de fission induites sur les noyaux d'uranium 235 (ou  $^{239}\text{Pu}$ ). Sous l'action des neutrons, les noyaux fissiles donnent ainsi naissance le plus souvent à deux fragments plus légers et quelques neutrons selon la réaction:



avec :  $\bar{\nu}$  : nombre moyen de neutrons émis lors de la fission (2,45 pour l'uranium et 2,91 pour le plutonium).

De cette réaction résultent donc deux produits de fission (A et B) et des neutrons qui entretiennent la réaction et des photons  $\gamma$ . Les produits de fission, excédentaires en neutrons, ont une masse atomique comprise entre 72 et 160 uma. L'énergie moyenne totale libérée est de 202 MeV comme le montre le tableau 1. [6]

Energie cinétique des P.F.	165 MeV
Energie cinétique des neutrons émis	5 MeV
Rayonnement $\gamma$	12 MeV
Rayonnement $\beta$	8 MeV
Energie des antineutrinos	12 MeV
<b>Energie moyenne totale libérée</b>	<b>202 MeV</b>

**Tableau 1 :** Répartition de l'énergie libérée lors d'une fission d'un noyau de  $^{235}\text{U}$ .

Cette énergie, amputée de l'énergie emportée par les antineutrinos et dégradée sous forme de chaleur est transmise au fluide caloporteur, l'eau, qui sert également de modérateur. Ce fluide est pressurisé à 155 bars à une température de fonctionnement de 300°C : c'est le circuit primaire. Un échangeur permet de transférer la chaleur du circuit primaire vers le circuit secondaire afin de générer de la vapeur d'eau qui entraîne les turbines. La vapeur du circuit secondaire est ensuite condensée grâce au circuit de refroidissement. Les deux circuits sont indépendants, minimisant la probabilité d'une dispersion éventuelle de substances radioactives à l'extérieur de la centrale.

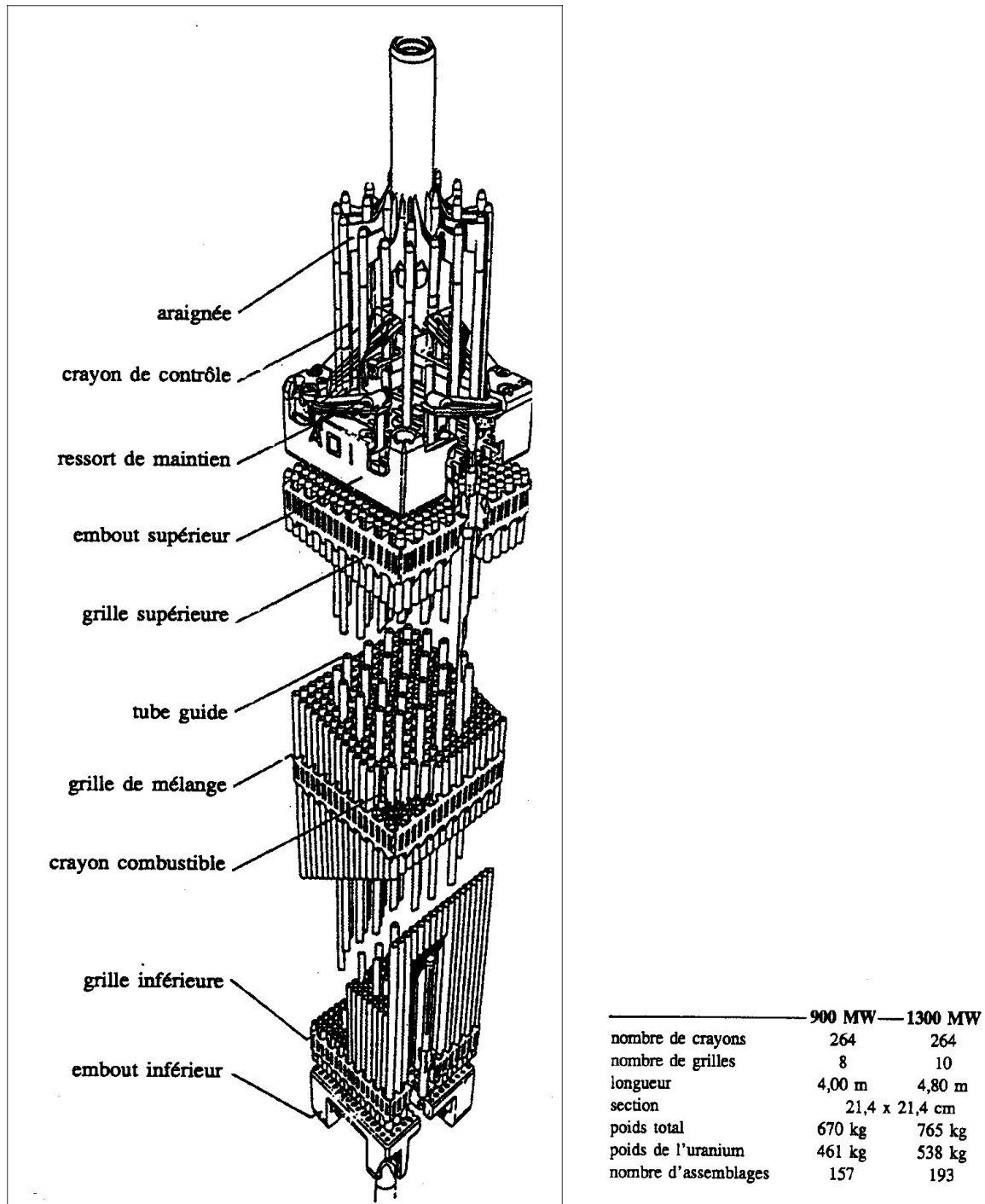
Le cœur du réacteur est constitué par une cuve en acier contenant les assemblages combustibles et l'eau du circuit primaire. Des barres de contrôles en cadmium et indium introduites par le couvercle de la cuve permettent de régler la puissance de la réaction en chaîne ou de l'arrêter, le cadmium ayant la propriété d'absorber fortement les neutrons.

L'assemblage de combustible (figure 2) se compose :

- des crayons combustibles constitués de tubes métalliques fermés contenant la matière fissile sous forme d'un empilement de pastilles d' $\text{UO}_2$  ou d'oxyde mixte (U, Pu) $\text{O}_2$

appelé MOX. Ce sont les éléments de base d'un REP. Plus de 40000 sont présent en permanence dans le cœur d'un réacteur de 900 MWé et y séjournent en moyenne 4 à 5 ans.

- une structure porteuse composée de tubes-guides, d'embouts inférieurs et supérieurs et de grilles soudées sur les tubes-guides.



**Figure 2:** Schéma d'un assemblage combustible REP de 900 MWé. [7].

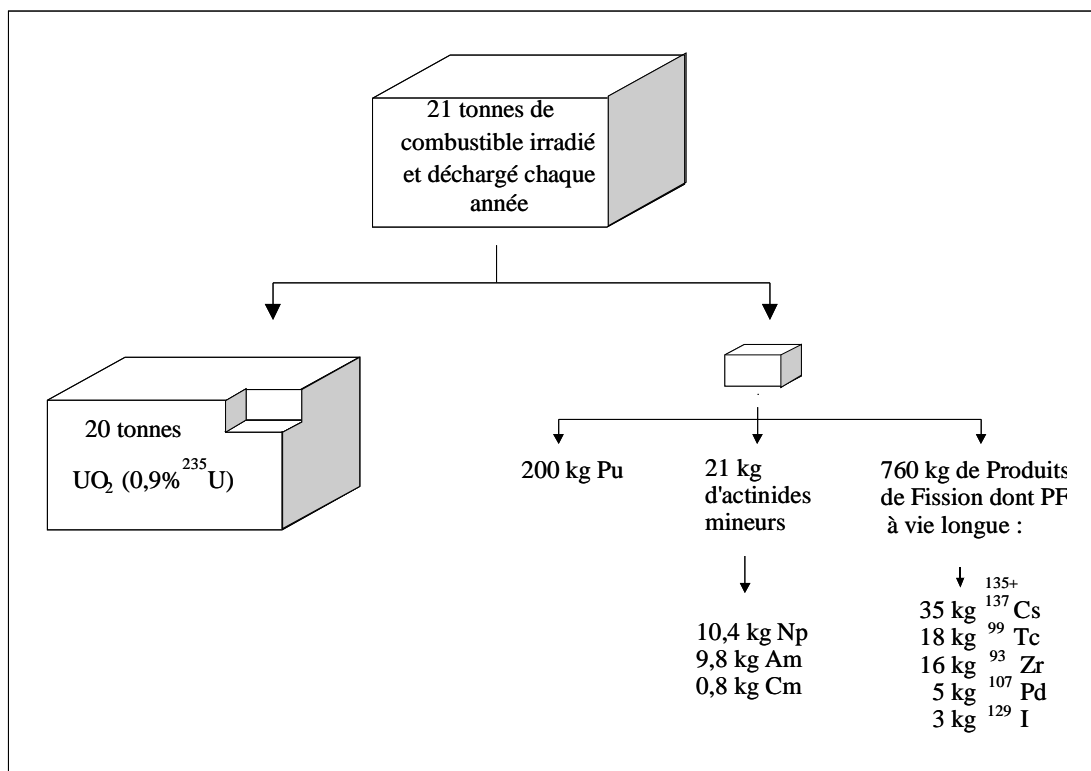
### *.1.1. Evolution du combustible en réacteur*

Environ 21 tonnes de combustible enrichi en  $^{235}\text{U}$  sont chargées chaque année en France dans un réacteur. La quasi-totalité de la radioactivité se trouve dans le combustible irradié.

Deux catégories de corps radioactifs sont présentes dans le combustible utilisé au déchargement :

- la fission des nucléides fissiles ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ) donne naissance à des radionucléides dont certains sont de longue période : ce sont les produits de fission.
- la transmutation des isotopes 235 et 238 de l'uranium par captures successives de neutrons, suivi d'émission  $\beta^-$  par les noyaux radioactifs formés, conduit à la formation de radionucléides de masses et numéros atomiques supérieurs à ceux de l'uranium. Ils font partie de la famille des actinides qui sont classés en deux catégories :
  - les actinides majeurs : uranium et plutonium,
  - les actinides mineurs : neptunium, américium et curium.

Cette distinction est liée aux quantités produites durant le fonctionnement. Les actinides majeurs sont formés majoritairement, et du fait du caractère fissile de certains de leurs isotopes, peuvent être recyclés, alors que les actinides mineurs sont toujours considérés comme des déchets. La composition du combustible évolue durant le fonctionnement du réacteur. La figure 3 représente la composition du combustible après trois ans d'irradiation.



**Figure 3:** Composition du combustible irradié pendant 3 ans dans un REP de 1000 MWé. [8].

## *.1.2.Evolution physico-chimique de la gaine en réacteur*

Les matériaux de gainage des réacteurs nucléaires sont des alliages à base de zirconium pur, débarrassé de tout hafnium et contenant des éléments d'addition pour prévenir de la corrosion et assurer de bonnes propriétés mécaniques. Cet alliage s'appelle le Zircaloy-4, et les éléments d'addition sont les suivants : Sn (1,2-1,7 %), Fe (0,18-0,24 %), Cr (0,07-0,14 %) et O(0,1-0,14 %).

Les fonctions de la gaine sont multiples [7] :

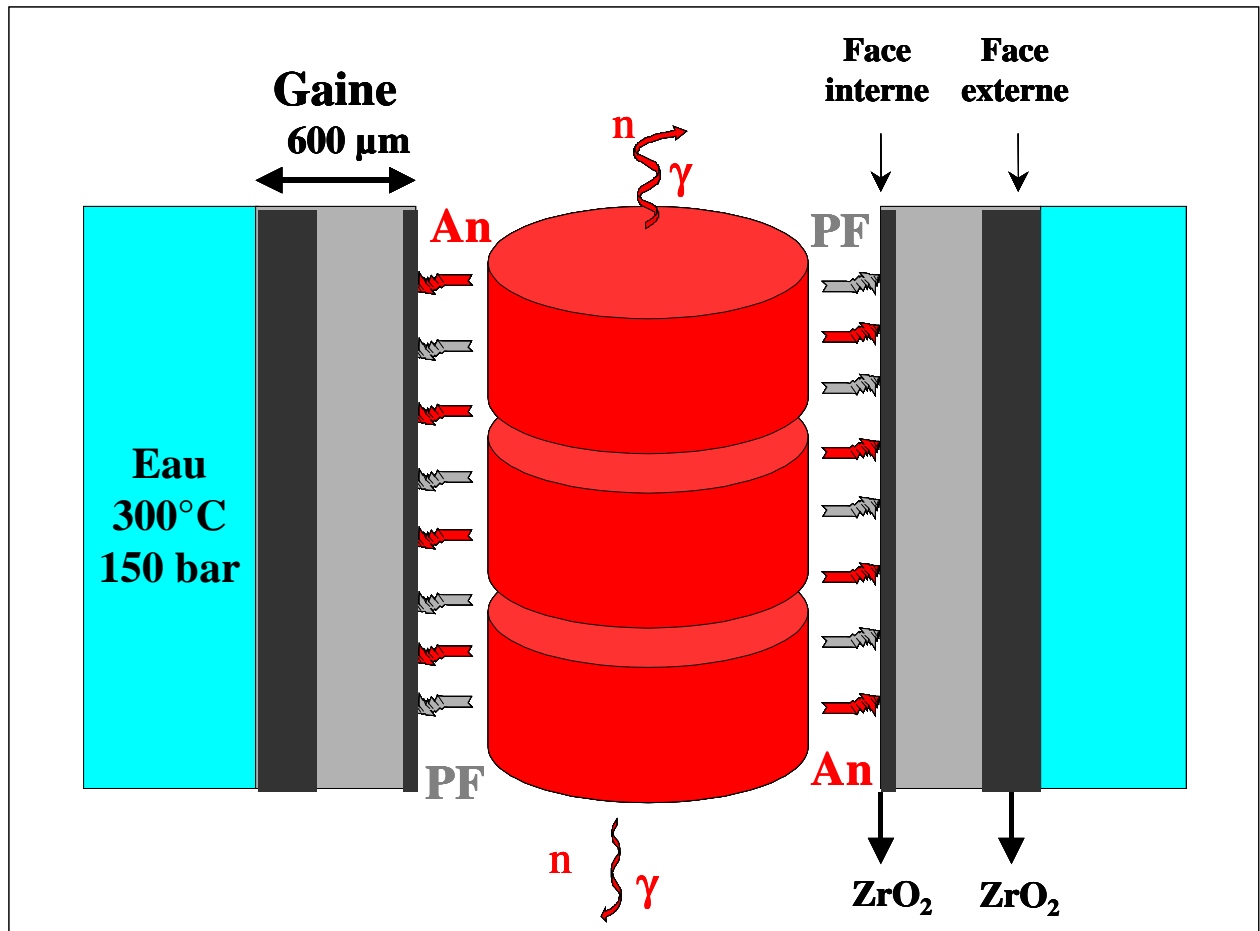
- Eviter la contamination du fluide caloporteur par les produits de fission. Le concept de « réacteur propre » retenu en général impose d'éviter la dispersion de ces éléments. La gaine constitue la première barrière de confinement des matières radioactives.
- Confiner à l'intérieur d'une couche étanche le combustible pour le protéger du fluide caloporteur contre son action corrosive.
- Assurer le transfert de l'énergie thermique produite par fission vers le fluide caloporteur.

Le zirconium et ses alliages ont été choisis comme matériau de gainage pour leur conjonction de propriétés particulières :

- une très faible section efficace de capture des neutrons thermiques ( $\sigma = 0,18$  barn à condition de bien séparer du zirconium l'hafnium qui a une forte section efficace de capture neutronique).
- une bonne résistance à la corrosion dans l'eau à haute température.
- une résistance mécanique suffisante aux températures de fonctionnement du réacteur.
- une résistance suffisante aux effets de l'irradiation (fragilisation, gonflement...).
- une bonne conductivité thermique.

Dans le réacteur, le matériau de gainage subit de nombreuses modifications physicochimiques. Le crayon combustible est en contact direct avec le fluide caloporteur. Dans ces conditions, la face externe de la gaine s'oxyde. Lors de ce processus d'oxydation, la radiolyse de l'eau libère de l'hydrogène dont une partie est incorporée dans la gaine. La face interne de la gaine subit elle-aussi une oxydation due au combustible nucléaire et une contamination en éléments radioactifs. La figure 4 représente une coupe schématique d'un crayon dans le réacteur.

Les principales modifications physicochimiques de la gaine en réacteur sont donc l'oxydation, l'hydruration et la contamination en éléments radioactifs et l'apparition de défauts d'irradiation. Les caractéristiques du matériau de gainage utilisé dans les REP ainsi que les principales modifications de la gaine lors du fonctionnement en réacteur vont maintenant être décrites.



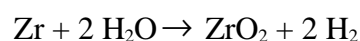
**Figure 4:** Coupe schématique d'un crayon combustible dans le réacteur. PF et An représentent respectivement l'implantation des produits de fission et des actinides [9].

#### .I.2.1.Oxydation de la gaine

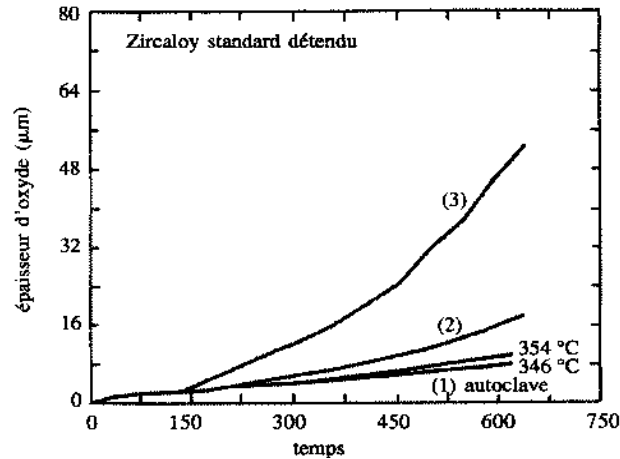
##### )iInterface eau/gaine

Dans les conditions d'oxydation du réacteur, il se forme sur les alliages de zirconium une couche d'oxyde, appelée zircone, dont l'épaisseur augmente au cours du temps.

L'équation générale de la réaction d'oxydation s'écrit :



Tout d'abord, l'oxyde croît selon une loi parabolique ou cubique correspondant à la formation d'une couche de zircone compacte. Après un point de transition, le processus d'oxydation s'accélère suivant une loi linéaire. Cette couche d'oxyde est poreuse. Sous l'effet de l'irradiation en réacteur, la cinétique d'oxydation est encore plus rapide (figure 5). [7]



**Figure 5:** Cinétique de corrosion du Zircaloy-4 : (1) : conditions isothermes en autoclave à 346 et 354°C, (2) en boucle expérimentale à 346°C, (3) en réacteur à eau pressurisée à 346°C (effet cumulé des conditions thermiques et du flux neutronique). [7]

Après 4 ou 5 cycles en REP, l'épaisseur d'oxyde atteint 80 µm. La couche de zircone est dense et adhérente à l'interface métal/oxyde alors qu'elle présente de nombreuses porosités à l'interface oxyde/eau. Les crayons combustibles sont alors retirés, car il y a un risque de desquamation de la couche d'oxyde.

### )iiiInterface gaine/combustible

Le jeu initialement ménagé entre les pastilles et la gaine se comble lors du passage en réacteur. La face interne est alors en contact avec le combustible dont la température de surface atteint 600°C. La formation de zircone interne est possible par réaction directe entre le Zircaloy-4 et  $\text{UO}_2$ . Des mécanismes de diffusion de l'oxygène peuvent donc avoir lieu entre  $\text{UO}_2$  et le Zircaloy. Des simulations d'oxydation ont été faites dans des conditions de surchauffe du réacteur [10,11]. Elles utilisent l'hypothèse de la diffusion de l'oxygène en présence de lacunes à travers différentes phases ( $\text{Zr}_\alpha(\text{O})$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ) qui évoluent au cours du temps. A plus de 1000°C, le Zircaloy réduit l'oxyde d'uranium pour former une solution solide  $\text{Zr}_\alpha(\text{O})$  et de l'uranium métallique. Celui-ci réagit avec la solution solide  $\text{Zr}_\alpha(\text{O})$  de plus faible teneur en oxygène pour former un alliage (U, Zr) qui se situe entre le domaine d'existence de deux solutions solides d'oxygène  $\text{Zr}_\alpha(\text{O})$ . Le reste du zirconium du Zircaloy est sous la forme  $\beta$  dans cette gamme de température.

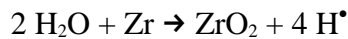
Dans le réacteur et dans des conditions normales d'utilisation, l'oxydation de la face interne de la gaine est observée si les contraintes sont suffisamment importantes. De plus, la fission est oxydante. Certains auteurs le justifient par une valence moyenne des produits de fission inférieure à celle de l'uranium dans  $\text{UO}_2$ , ce qui augmente le rapport O/U [12,13]. D'autres auteurs prennent en compte la thermodynamique de formation des oxydes [14]. L'épaisseur d'oxyde observée dans les zones de fortes contraintes est de l'ordre de 7 µm [15] et l'épaisseur de cette couche peut même atteindre 10 µm après 5 cycles annuels d'irradiation. En revanche,

cette couche d'oxyde n'existe pas en l'absence de contraintes [16]. L'épaisseur d'oxyde dépend de l'évolution pastille/gaine qui se crée lors de l'irradiation dans le réacteur.

### .I.2.2.Hydruration de la gaine dans le réacteur

Dans un réacteur à eau sous pression, la présence d'hydrogène est due à trois origines [17] :

- l'hydrogène dissous sous forme moléculaire ( $H_2$ ) dans l'eau du réfrigérant primaire,
- l'hydrogène produit par la radiolyse de l'eau,
- l'hydrogène résultant de l'oxydation de la gaine par l'eau :



D'après la littérature [18], l'hydrogène responsable de l'hydruration des gaines provient essentiellement de la décomposition de l'eau, consécutive à l'oxydation du Zircaloy-4. L'hydrogène radicalaire est libéré au fond des pores de la zircone. Environ 10 à 20% de l'hydrogène est incorporé dans la gaine. [17, 19]

Lorsque la quantité d'hydrogène absorbée est supérieure à la limite de solubilité, l'hydrogène excédentaire précipite sous forme d'hydrures. La présence d'hydrures dans le zirconium le rend fragile, surtout dans les essais de résistance au choc. Ces hydrures affectent les propriétés mécaniques des gaines, principalement la ductilité.

Dans le zirconium pur, le précipité susceptible de se former à la température de 300°C est  $ZrH_{1,66}$  [20]. Dans le Zircaloy, la solubilité de l'hydrogène est de l'ordre de 100 ppm à 350°C [15]. Au delà de cette limite, l'hydrogène précipite sous forme d'hydrures. En raison de la fragilisation du matériau, la teneur maximale en hydrogène dans les gaines fonctionnant à une température comprise entre 300 et 350°C est limitée à 600 ppm pour les réacteurs français. L'hydruration a lieu dans la masse de la gaine, du côté du fluide caloporteur. La précipitation de l'hydrures se fait préférentiellement là où les contraintes sont présentes. Les précipités sont parallèles à la surface extérieure du tube.

## *.I.3.Contamination de la gaine*

Lors du fonctionnement en réacteur, les gaines sont contaminées par :

- les produits d'activation.
- les actinides.
- les produits de fission.

Cette partie présente en détail les différents radionucléides contaminant les gaines et leurs concentrations.

### .I.3.1.Les produits d'activation

L'activation neutronique des éléments d'alliage du Zircaloy-4 et de ses impuretés telle que l'uranium conduit à une contamination massique de la gaine [15]. Le tableau 2 présente les différents radioéléments formés en réacteur ainsi que leur concentration.

### .I.3.2.Les actinides

Ce sont des éléments lourds, souvent émetteurs  $\alpha$ . Ils proviennent de captures neutroniques successives par les isotopes 235 et 238 de l'uranium. T. Hirabayashi et al. [3] ont mené une étude sur la distribution des radionucléides dans les gaines utilisées dans les REP. L'étude se décompose en deux parties : la détermination de l'activité globale en fonction du taux de combustion et la détermination des profils de distribution des radioéléments dans la gaine.

Isotopes	10 ans	1000 ans	10000 ans
<sup>54</sup> Mn	2,42x10 <sup>6</sup>	0	0
<sup>55</sup> Fe	3,57x10 <sup>6</sup>	0	0
<sup>59</sup> Ni	1,15x10 <sup>3</sup>	1,14x10 <sup>3</sup>	1,05x10 <sup>3</sup>
<sup>60</sup> Co	1,13x10 <sup>4</sup>	4,26x10 <sup>-6</sup>	0
<sup>63</sup> Ni	1,45x10 <sup>5</sup>	1,52x10 <sup>2</sup>	0
<sup>90</sup> Sr	22,05	0	0
<sup>90</sup> Y	22,06	0	0
<sup>93</sup> Zr	8,70x10 <sup>3</sup>	8,70x10 <sup>3</sup>	8,66x10 <sup>3</sup>
<sup>93</sup> Nb	3,34x10 <sup>3</sup>	8,70x10 <sup>3</sup>	8,66x10 <sup>3</sup>
<sup>93</sup> Mo	29,24	24,03	4,04
<sup>99</sup> Tc	2,35	2,35	2,28
<sup>109</sup> Cd	6,21	0	0
<sup>119</sup> Sn	1,20x10 <sup>3</sup>	0	0
<sup>121</sup> Sn	2,02x10 <sup>4</sup>	0	0
<sup>121</sup> Sb	1,57x10 <sup>4</sup>	0	0
<sup>125</sup> Sb	1,96x10 <sup>4</sup>	0	0
<sup>125</sup> Te	4,80x10 <sup>3</sup>	0	0

**Tableau 2 :** Concentration en produits d'activation dans la gaine pour un taux de combustion de 40000 MWj/tU exprimée en Bq.cm<sup>-1</sup> de gaine pour diverse durée de refroidissement [15]

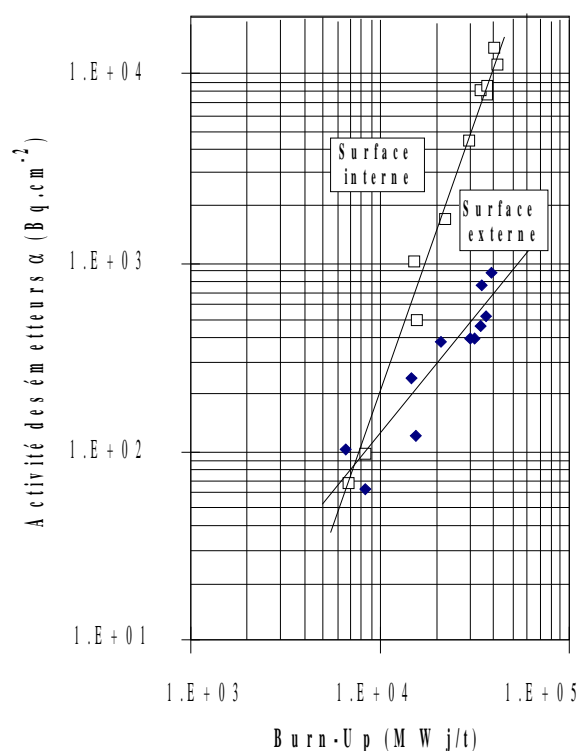
Les échantillons sont obtenus à partir de crayons usés (pour un taux de combustion de 7000 à 40000 MWj/tU) et qui ont refroidi durant 5 années. La dissolution du combustible a été faite par de l'acide nitrique 4 M. Les différentes activités globales des radioéléments ont été mesurées de la façon suivante :

- l'activité  $\alpha$  des faces extérieure et intérieure de la gaine par un compteur proportionnel.
- les activités  $\beta^-$  et  $\gamma$  avec un détecteur germanium en présence d'une feuille d'aluminium qui arrête le rayonnement  $\alpha$ .



- l'émission  $\beta^-$  du tritium par scintillation liquide.

Les mesures d'activité  $\alpha$  globales entre la face interne et externe ont été réalisées en fonction du taux de combustion. Les résultats obtenus, présentés figure 6, montrent que pour des taux de combustion variant entre 7000 et 40000 MWj/t l'activité des émetteurs  $\alpha$  de la face interne augmente plus rapidement que celle de la face externe. La teneur élevée en actinides dans la face externe de la gaine montre une contamination de celle-ci durant la dissolution du combustible.



**Figure 6 [3] :** *Activité des émetteurs  $\alpha$  sur les faces interne et externe de la gaine en fonction du taux de combustion (Burn-up).*

Dans la deuxième partie de cette étude, les profils de distribution sont mesurés pour des taux de combustion de 6900 et 29400 MWj/t, à la fois pour les émetteurs  $\alpha$ , pour les produits de fission et pour le tritium. Les profils sont effectués par abrasion chimique de l'échantillon en commençant par la face interne de la gaine (qui a déjà subi la dissolution du combustible) suivie d'une mesure de la radioactivité de la solution d'abrasion (mesure des émetteurs  $\alpha$  et  $\gamma$ ). Dans les différentes solutions, il y a du zirconium dissous ainsi que des actinides et du tritium. Ceux-ci vont être séparés par voie chimique et par chromatographie liquide de haute performance avec une colonne échangeuse d'ions. Les activités sont mesurées de la même façon que précédemment. L'épaisseur du profil est déterminée, après précipitation, par une mesure de la quantité de zirconium avec un appareil ICP-AES. La distribution en profondeur des émetteurs  $\alpha$  (tableau 3) permet de mettre en évidence que ceux-ci sont principalement présents sur la face interne de la gaine.

Dissolution n°	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Emetteur $\alpha$
1	0-3,7	1,97E+06

2	3,7-5,4	3,60E+04
3	5,4-6,8	3,03E+04
4	6,8-10	7,60E+03
5	10-20	8,70E+03
6	20-80	3,50E+03
7	80-135	2,06E+03
8	135-189	1,52E+03
9	189-241	1,47E+03
10	241-385	1,39E+03
11	385-524	1,49E+03
12	524-617	1,61E+03
Surface externe	617-620	2,20E+05

**Tableau 3** [3] : *Distribution des actinides (émetteurs  $\alpha$ ) en Bq.g<sup>-1</sup> en fonction de l'épaisseur de la gaine à un taux de combustion de 29400 MWj/t.*

On notera que 98 % des actinides sont concentrés dans les dix premiers micromètres. Au delà, les faibles concentrations observées sont attribuées à la contamination naturelle en uranium de la gaine [21]. De plus, il a été montré [21, 22, 23] que 98% de l'activité alpha de la face interne de la gaine provient de la désintégration des noyaux <sup>241</sup>Am, <sup>238</sup>Pu et <sup>242</sup>Cm, le Pu étant largement majoritaire. Il est à noter que l'uranium, du fait de sa longue période, ne peut pas être détecté par spectrométrie  $\alpha$  et que par conséquent les valeurs obtenues par T. Hirabayashi ne sont pas représentatives de l'uranium dans la gaine. Par ailleurs, les travaux précédemment cités attribuent la contamination de la gaine à la diffusion des radioisotopes par effet de recul de fission et à la diffusion thermique dans la couche interne de zircone (sur quelques micromètres) lors du séjour en réacteur.

### .I.3.3.Les produits de fission

Dans un premier temps, intéressons-nous à l'énergie cinétique des PF. Lors d'une fission (voir paragraphe I.2), les masses atomiques les plus probables sont voisines de 90 (léger) et 140 uma (lourd) (voir figure 7). Lors de la fission d'un noyau d'uranium 236 excité, l'énergie moyenne totale libérée est de 202 MeV (voir tableau 1, paragraphe I.2). L'énergie cinétique moyenne totale  $E_{PF}$  des produits de fission est de 165 MeV. Comme l'émission des neutrons est isotrope, la somme des quantités de mouvement qu'ils emportent est considérée comme étant nulle en moyenne. Seule la quantité de mouvement des produits de fission sera considérée.

Avant la fission, le système est au repos, donc après la fission:

$$M_1.v_1=M_2.v_2$$

Avec :  $M_1$ ,  $v_1$  : masse et vitesse du fragment « léger ».

$M_2$ ,  $v_2$  : masse et vitesse du fragment « lourd ».

D'où:

$$\frac{1}{2} (M_1.v_1)^2 = \frac{1}{2} (M_2.v_2)^2$$

$$M_1.E_{c1} = M_2.E_{c2}$$

où  $E_{c1}$  et  $E_{c2}$  sont les énergies cinétiques d'émission des produits de fission

$$E_{c2} = \frac{M_1}{M_2} . E_{c1} \quad (2)$$

Etant donné que:

$$E_{PF} = E_{c1} + E_{c2} \quad (3)$$

En combinant  $E_{c2}$  dans (2) par (3), on obtient:

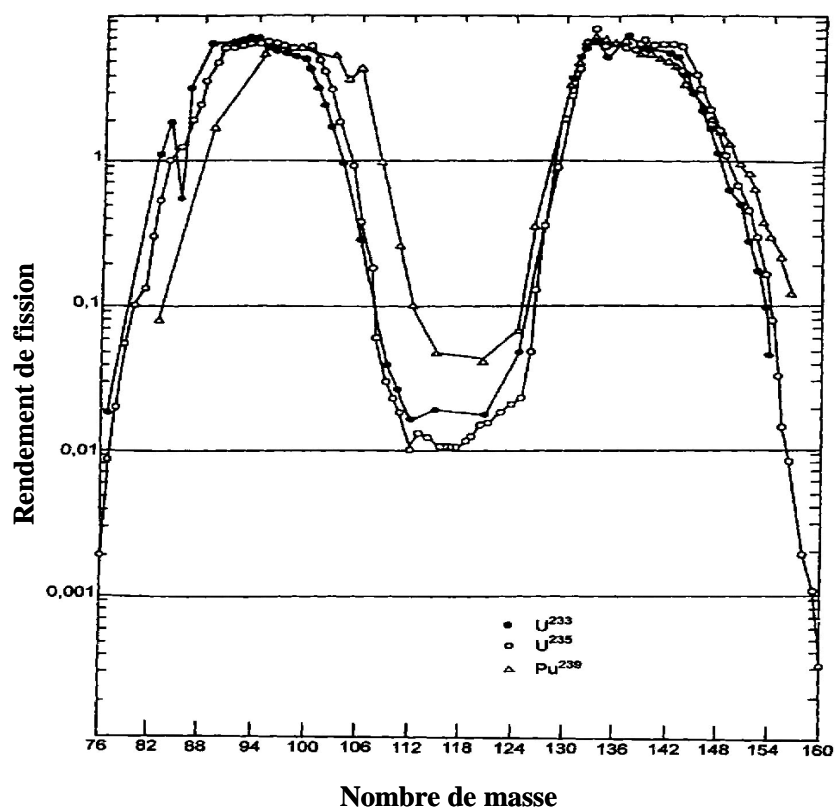
$$E_T = E_{c1} + \frac{M_1}{M_2} . E_{c1} = \left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right) . E_{c1} = \left(\frac{M_1 + M_2}{M_2}\right) . E_{c1}$$

$$E_{c1} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} . E_T \quad (4)$$

L'application numérique pour des fragments de masse 90 et 136 conduit respectivement à  $E_{c1} = 101$  MeV et  $E_{c2} = 69$  MeV. C'est donc l'énergie cinétique des fragments les plus probables lors d'une fission d'un noyau d'uranium 235 induite par neutron. Ces résultats seront utiles par la suite.

La distribution des produits de fission à la surface de la gaine dépend de leur masse pour une énergie donnée. Un radioélément s'implante plus profondément dans la matrice lorsque sa masse est faible. Pour de fortes masses, les radioéléments sont plus proches de la surface.

Les distributions des produits de fission dans la gaine sont représentées dans le tableau 4 [3]. Ce tableau montre que 98 % des produits de fission présents dans la gaine sont distribués sur les 10 premiers micromètres.



**Figure 7:** Distribution en nombre de masse des fragments de fission induite par neutrons thermiques pour les noyaux  $^{233,235}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$  [24].

épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$^{106}\text{Ru}$	$^{134}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{154}\text{Eu}$
0-3,7	$8,90 \times 10^8$	$8,30 \times 10^8$	$2,93 \times 10^9$	$3,30 \times 10^8$	$1,20 \times 10^8$
3,7-5,4	$7,20 \times 10^8$	$4,07 \times 10^8$	$1,33 \times 10^9$	$1,60 \times 10^8$	$4,10 \times 10^7$
5,4-6,8	$3,30 \times 10^8$	$9,50 \times 10^7$	$4,43 \times 10^8$	-	$6,70 \times 10^6$
6,8-10	$5,00 \times 10^7$	$7,10 \times 10^6$	$2,22 \times 10^7$	-	$9,00 \times 10^5$
10-20	$4,90 \times 10^6$	$4,80 \times 10^6$	$1,75 \times 10^7$	-	$7,00 \times 10^5$
20-80	$1,11 \times 10^6$	$8,80 \times 10^5$	$3,39 \times 10^6$	-	$1,46 \times 10^5$
80-135	$6,50 \times 10^5$	$1,54 \times 10^5$	$5,60 \times 10^5$	-	-
135-189	$1,03 \times 10^6$	$5,30 \times 10^4$	$1,90 \times 10^5$	-	-
189-241	$4,00 \times 10^5$	$4,70 \times 10^4$	$1,59 \times 10^5$	-	-
241-385	$2,90 \times 10^5$	$2,50 \times 10^4$	$1,11 \times 10^5$	-	-
386-524	$2,90 \times 10^5$	-	$3,40 \times 10^4$	-	-
524-617	$1,70 \times 10^5$	-	$3,00 \times 10^4$	-	-
617-620	$6,30 \times 10^7$	-	$1,58 \times 10^6$	-	$2,50 \times 10^6$

**Tableau 4** [3] : Distribution des radioéléments en  $\text{Bq.g}^{-1}$  en fonction de l'épaisseur de la gaine à un taux de combustion de  $29400 \text{ MWj/tU}$ .

## **.III'aval du cycle électronucléaire**

Après 4 à 5 ans de fonctionnement en réacteur, les crayons combustibles irradiés dégagent une forte chaleur en raison d'une émission intense de rayonnement  $\beta$  et  $\gamma$ . Ils sont entreposés temporairement en piscine de désactivation pour que la radioactivité décroisse. Ensuite, deux voies sont possibles :

- le cycle fermé : le combustible est retraité afin de récupérer les matières énergétiques (U, Pu) contenues dans les combustibles irradiés pour fabriquer du combustible MOX. Lors du stockage des déchets ultimes, on parlera de stockage indirect.

- le cycle ouvert : l'ensemble des crayons combustibles est stocké sans retraitement. C'est la voie adoptée par des pays tels que les Etats-Unis ou la Suède. On parle alors de stockage direct.

La France a opté pour une politique de retraitement du combustible usé afin de récupérer l'uranium et le plutonium. De plus, le retraitement du combustible usé permet de minimiser le volume des déchets à stocker. Néanmoins, l'entreposage direct des assemblages ne peut être évité car la production de combustible usé est supérieure aux capacités de retraitement.

### *.II.1.Qu'est-ce qu'un déchet nucléaire ?*

L'Agence pour l'Energie Nucléaire de l'OCDE donne pour les déchets radioactifs la définition suivante [8] : « Est un déchet radioactif toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucune utilisation n'est prévue ».

Les déchets radioactifs sont classés selon deux critères :

- le niveau d'activité, c'est à dire l'intensité du rayonnement, qui conditionne l'importance des protections à utiliser pour se protéger de la radioactivité,
- la période radioactive des produits contenus, qui permet de définir la durée de la nuisance potentielle des déchets.

L'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs) a donc classifié les déchets. Le tableau 5 résume cette classification.

<b>Catégorie A</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Activité faible ou moyenne</li> <li>• Emetteur de rayonnement <math>\beta</math> et <math>\gamma</math>.</li> <li>• Vie courte, période T inférieure à 30 ans</li> </ul> <i>Origine: objets contaminés comme les gants, les filtres, les résines utilisées en médecine nucléaire, en industrie et en usine nucléaire.</i> Cette catégorie de déchets représente <b>90 %</b> du volume de déchets produits.
<b>Catégorie B</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Activité faible ou moyenne.</li> <li>• Emetteur de rayonnement <math>\beta</math> et <math>\gamma</math>.</li> <li>• Période supérieure à 30 ans.</li> </ul> <i>Origine: ce sont par exemple les gaines et les embouts usés.</i> Cette catégorie de déchets représente <b>8%</b> du volume de déchets produits.
<b>Catégorie C</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Déchets de haute activité</li> <li>• Emetteur de rayonnement <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> et <math>\gamma</math></li> <li>• Période très longue (parfois plusieurs dizaines de milliers d'années).</li> </ul> <i>Origine: Retraitement des combustibles usés issus des centrales nucléaires (produits de fission et actinides).</i> Cette catégorie de déchets représente <b>2%</b> du volume de déchets produits.

**Tableau 5 [1]:**Classification des déchets radioactifs selon l'ANDRA.

Les déchets B et C contiennent des radioéléments qui resteront actifs pendant des millions d'années, constituant pendant cette période un risque potentiel pour l'homme et l'environnement. Il est raisonnablement impossible d'envisager une surveillance humaine de ces déchets pendant un tel laps de temps. La nécessité de trouver un moyen de stockage à long terme et en toute sécurité a engendré un grand nombre d'études. La solution la plus étudiée est, depuis une dizaine d'années, le stockage en couche géologique profonde. La recherche en ce domaine ne pourra s'effectuer sans la construction d'un laboratoire souterrain.

## *.II.2. Le stockage et l'entreposage des déchets*

Le but de l'entreposage (caractère provisoire), comme du stockage (caractère définitif), est de placer les déchets dans un environnement tel qu'ils soient à l'abri des intrusions humaines et de l'eau qui constitue le principal vecteur de dissémination des radionucléides dans la biosphère.

Afin de pouvoir les entreposer, et le cas échéant, les stocker, les déchets sont conditionnés. Le conditionnement varie selon que le cycle ouvert ou fermé ait été choisi. Dans le premier cas, les crayons combustibles sont directement placés dans des conteneurs en acier inoxydable. Dans le deuxième cas, les déchets résultants du retraitement sont incorporés à des matrices de confinement. Puis, le tout est placé là aussi dans un conteneur en acier inoxydable. Dans les deux cas, l'ensemble déchet + conteneur est appelé colis de déchet.

L'objectif de ma recherche se situe dans le cadre de l'entreposage.

### .II.2.1.L'entreposage à sec des déchets

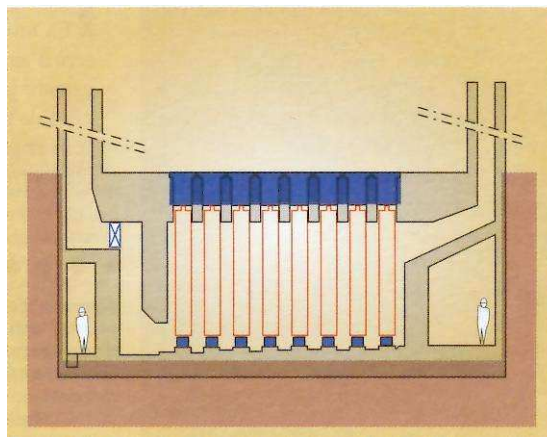
L'entreposage est une opération qui, par définition, est provisoire (mais qui malgré tout peut s'envisager sur des durées séculaires). L'entreposage à sec consiste à placer les colis de déchets soit en surface, soit en sub-surface, avec, comme impératif, le respect de l'intégrité du colis lui-même avec le temps. En effet, celui-ci doit pouvoir être repris à tout moment afin de le retraiter ou le transférer pour être stocké définitivement.

L'entreposage pouvant atteindre de longues durées (jusqu'à 300 ans), c'est un outil de flexibilité dans le cadre de la gestion de l'aval du cycle électronucléaire. Il permet d'assurer la gestion des combustibles usés dans l'attente d'un éventuel traitement futur. Pour les déchets ultimes, cet outil permet d'attendre de manière sûre une décision définitive sur le stockage des déchets. Il fournit, entre autre, la possibilité de tirer parti de la décroissance radioactive des radionucléides présents dans les colis afin de minimiser la charge thermique du stockage.

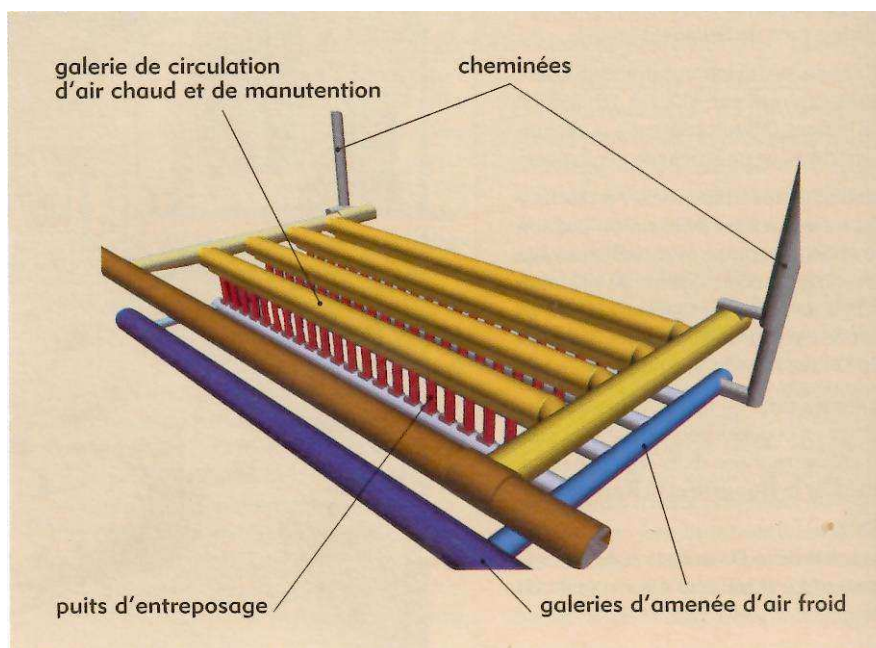
Le CEA [2] étudie en détail deux concepts principaux pour l'entreposage à sec des colis :

- l'entreposage de surface : la casemate modulaire (schématisée sur la figure 8). Ce type d'entreposage approche de très près les entrepôts industriels déjà existants. Les conteneurs sont disposés dans des salles aux murs en béton. La manutention des colis se fait au travers d'une dalle qui assure la protection radiologique.

- l'entreposage en sub-surface (voir figure 9), à flanc de collines, par exemple, permet de gagner fortement en robustesse vis-à-vis des agressions externes (chute d'avion, situations climatiques exceptionnelles, intrusions,...). La faisabilité de ce type d'entrepôt est encore à étudier sur certains points (tels que la gestion de l'eau, la manutention, le circuit d'air). De plus, contrairement à l'entreposage de surface, il n'existe aucune expérience industrielle de ce type d'entrepôt. La réalisation est d'ailleurs plus complexe, et les risques liés à la manutention y sont plus importants, particulièrement en cas d'incidents.



**Figure 8:** Exemple d'une installation d'entreposage de type casemate béton [2].



**Figure 9:** Réseau de galeries et de puits d'un entreposage en sub-surface à flanc de colline. L'accès à l'entrepôt se ferait à l'horizontale depuis la bordure du relief [2].

## .II.2.2.Positionnement de notre étude

Afin d'évaluer les performances de confinement des combustibles irradiés, des modélisations sont actuellement développées. Elles donnent lieu à des études menées par EDF et le CEA. Ces modélisations nécessitent la connaissance de paramètres fondamentaux caractérisant l'évolution des matériaux sous irradiation et l'évaluation de l'impact sur l'environnement de la migration potentielle des radionucléides.

Dans ce contexte, mon travail de thèse a pour sujet l'étude physico-chimique du comportement de la gaine sous irradiation et l'obtention de données concernant la diffusivité de l'uranium dans cette gaine.





## Chapitre II : Etude du comportement du zirconium en conditions réacteur

Afin de simuler l'évolution de la face interne de la gaine de combustible en conditions réacteur, des expériences ont été effectuées auprès du réacteur de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble, avec un flux de  $5 \times 10^{14}$  neutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, à l'aide du spectromètre de masse Lohengrin. Ces expériences ont pour but de déterminer un coefficient de diffusion apparent sous irradiation de l'uranium dans le zirconium. Elles ont permis de mettre en évidence une oxydation du zirconium préalable à la diffusion de l'uranium.

Ce chapitre traite tout d'abord du principe des mesures effectuées et de l'appareillage utilisé à l'ILL. Puis, les résultats obtenus en conditions réacteur sur l'oxydation du zirconium et sur la diffusion de l'uranium dans la zircone seront exposés.

### .IL'Institut Laue Langevin (ILL)

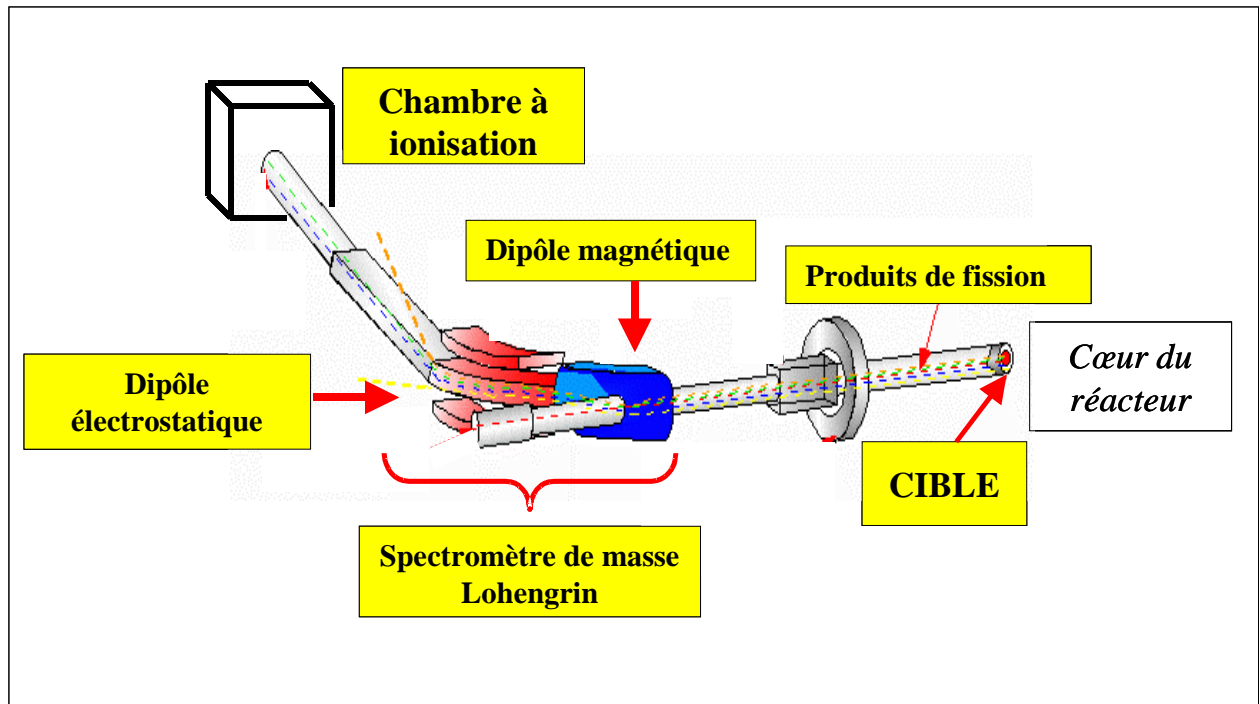
Toutes les mesures de ce chapitre ont été réalisées en collaboration avec Herbert Faust.

L'ILL est équipé d'un réacteur nucléaire à haut flux de neutrons thermiques ( $5 \times 10^{14}$  neutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). Vingt-cinq voies de faisceau permettent de travailler sur différents instruments tel que des spectromètres, des diffractomètres, et bien d'autres [25].

Dans le cadre de cette thèse, les expériences ont été réalisées auprès de la voie de faisceau PN1. Celle-ci est décrite dans le premier paragraphe, le second présentant le principe des mesures.

#### *.1.1.Description de la voie PN1 de l'ILL*

La voie PN1 de l'Institut Laue Langevin, schématisée sur la figure 10, comprend les éléments suivants : une cible constituée d'un dépôt d'oxyde d'actinide fissile, le spectromètre Lohengrin ainsi qu'une chambre d'ionisation. Décrivons successivement le rôle de ces différents éléments.



**Figure 10:** Schéma simplifié du spectromètre Lohengrin de l'Institut Laue Langevin. [25]

#### .I.1.1.La cible

La cible est un dépôt d'oxyde d'actinide enrichi à 98 % avec un isotope fissile (ex :  $\text{UO}_2$  enrichi à 98% en  $^{235}\text{U}$ ). Elle est placée dans le flux de neutrons thermiques ( $E_c < 1 \text{ eV}$ ) à 50 cm du cœur du réacteur. Les noyaux fissiles de la cible fissionnent alors, créant un flux de produits de fission. Du fait de la largeur du tube, le vide au niveau de la cible est estimé à  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ .

#### .I.1.2.Le spectromètre de masse Lohengrin

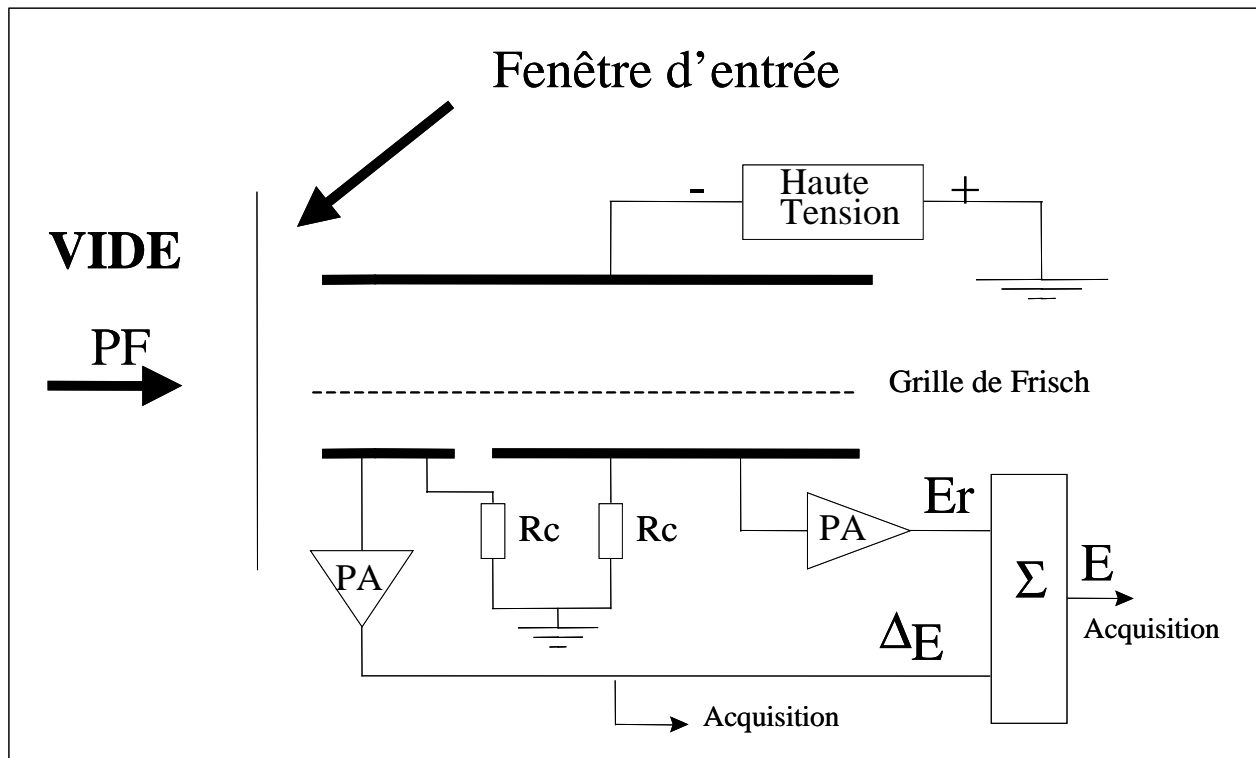
Lohengrin est un spectromètre de masse qui permet de déterminer la masse, l'énergie cinétique et la distribution en charge des produits de fission. Ceux-ci sont sélectionnés par une combinaison de champs électrique et magnétique. L'action combinée de ces 2 champs sélectionne les ions ayant la même vitesse et des rapports  $M/q$  voisins ( $M$  étant la masse de l'ion et  $q$  sa charge). Il existe plusieurs produits de fission satisfaisant à cette condition. Afin de les discriminer, une chambre d'ionisation est alors placée en sortie du spectromètre.

### .I.1.3.La chambre d'ionisation

C'est un détecteur gazeux. L'angle solide de détection est de  $1,56 \times 10^{-5}$  sr.

Les particules chargées interagissent avec les molécules du milieu gazeux en provoquant leur ionisation. Il faut dépenser environ 30 eV pour créer une paire électron-ion, ainsi, le nombre de paires créées est proportionnel à l'énergie perdue dans la chambre.

Un champ électrique homogène est appliqué à l'ensemble du détecteur. Parce que la mobilité des électrons est plus importante que celle des ions, le signal est pris sur l'anode. A l'ILL, l'anode, dont le potentiel est porté à 800 V, est coupée en deux (figure 11) : la partie avant permet d'avoir un signal proportionnel à la perte énergétique  $\Delta E$  de la particule, la partie arrière permettant de mesurer l'énergie restante  $E_r$ , et de la sommer à la perte d'énergie  $\Delta E$  pour obtenir l'énergie cinétique totale  $E$ .



**Figure 11:** Schéma simplifié d'une chambre d'ionisation, (PA : systèmes de préamplifications, Rc : résistances de charges).

Le gaz utilisé dans la chambre à l'ILL est de l'isobutane sous une pression variant de  $3 \times 10^3$  à  $5 \times 10^3$  Pa suivant l'énergie cinétique des produits de fission détectés. La grille de Frisch, dont le potentiel est porté à 400 V, permet de sélectionner les électrons créés dans la zone de détection et, par conséquent, de réduire le rapport bruit sur signal électrique. De plus, elle permet aussi de s'affranchir du point d'entrée des ions dans le détecteur.

Le système d'acquisition est piloté par un ordinateur utilisant le logiciel et les interfaces MPA de Fast Com Tech, ce qui constitue en définitive un système d'acquisition multiparamètres permettant de stocker les données dans un espace à trois dimensions :

- perte d'énergie totale  $\Delta E$  des produits de fission dans le gaz de la chambre.
- énergie cinétique  $E$  des produits de fission.
- l'intensité  $I$  : nombre de produits de fission comptés pour les différentes valeurs de  $\Delta E$  et de  $E$ .

Tous les produits de fission ayant la même vitesse et des rapports  $M/q$  voisins sont sélectionnés par Lohengrin. Afin de pouvoir isoler un produit de fission de masse particulière  $M_1$  (sa charge est alors  $q_1$ ), il est nécessaire de faire varier la charge sélectionnée par le spectromètre en gardant toujours la même vitesse. Dans chaque cas, tous les produits de fission de rapport  $M/q$  voisin sont sélectionnés. Cependant, dans l'espace  $E$ - $\Delta E$ , le seul produit de fission n'ayant pas changé de coordonnée sera le produit de fission  $M_1$  (mais de charge  $q_2$ ). En effet, la perte énergétique  $\Delta E$  d'un produit de fission dans le détecteur ne dépend que de sa masse (et pas de son état de charge). La chambre à ionisation permet donc de sélectionner un produit de fission de masse et de charge donnés parmi tous ceux acceptés par Lohengrin.

On peut alors intégrer, à l'aide de la projection des données dans le plan  $I$ - $E$ , le nombre d'ions de masse et charge choisies formés pour une valeur de l'énergie cinétique des produits de fission. En faisant varier l'intensité des champs magnétique et électrique, l'ensemble du domaine énergétique peut être balayé.

Ces expériences réalisées à l'ILL vont permettre de simuler les conditions d'un REP. Nous les avons appelés les conditions réacteur. Les sources d'irradiation sont multiples : neutrons thermiques, produits de fission, rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . C'est le principe de ces expériences qui va maintenant être décrit.

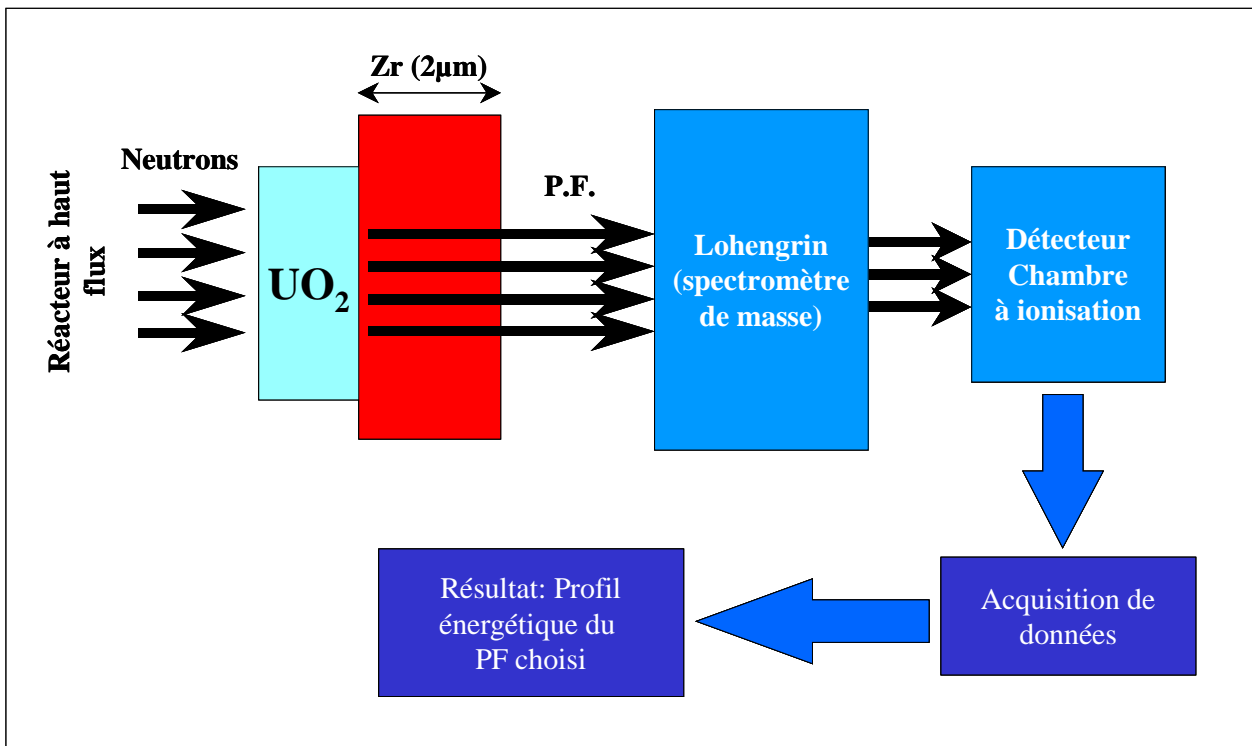
### *.1.2.Principe des mesures*

Les mesures réalisées à l'ILL ont pour but de modéliser l'évolution de la face interne de la gaine de combustible en conditions réacteur et d'extraire un coefficient de diffusion apparent de l'uranium dans le zirconium en conditions réacteur.

L'expérience consiste à plaquer une feuille de zirconium de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur au contact de la cible ( $\text{UO}_2$  ou  $\text{PuO}_2$ ) enrichie à plus de 98 % en isotope fissile (respectivement  $^{235}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$ ). L'irradiation de l'ensemble par les neutrons thermiques du réacteur provoque la fission de l'actinide. Les produits de fission créés vont traverser la feuille de zirconium. Ils vont alors perdre de l'énergie dans la feuille, puis vont être sélectionnés selon leur rapport  $M/q$  et leur vitesse. La chambre d'ionisation discrimine ensuite tous les produits de fission ayant le même rapport  $M/q$  dans le but d'obtenir le spectre énergétique d'un produit de fission de masse et de charge choisies (voir figure 12). A intervalle de temps régulier, le spectre énergétique de ce même produit de fission est mesuré. C'est l'évolution au cours du temps de ce spectre qui renseigne sur la diffusion de l'actinide dans le zirconium.

Les ions sélectionnés dans nos expériences sont les produits de fission de masse 90 et de masse 136 (qui sont caractéristiques des maxima du rendement de fission). Comme expliqué dans le chapitre I, les énergies cinétiques d'émission de masse 90 et 136 sont respectivement

101 MeV et 69 MeV. A ces énergies, nous avons déterminé expérimentalement que l'état de charge le plus probable est 18. C'est pourquoi les ions de masse 90 et 136 ayant la charge  $q = 18$  seront détectés dans ces mesures.

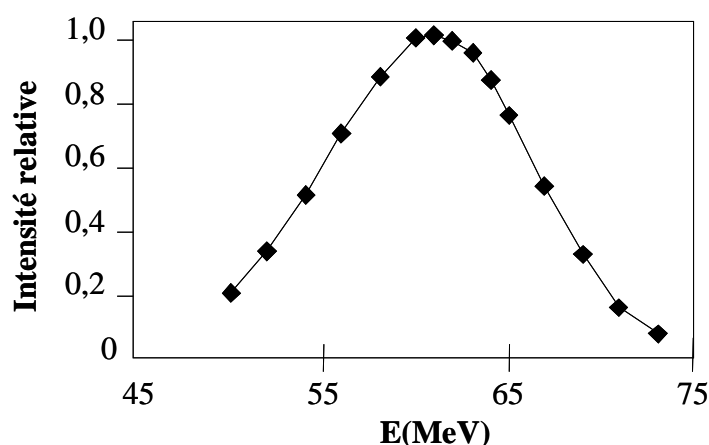


**Figure 12:** Schéma de principe de l'expérience, l'ensemble étant sous un vide secondaire de l'ordre de  $5 \times 10^{-3}$  Pa.

Il est à noter que l'acceptance énergétique du spectromètre est proportionnelle à l'énergie cinétique  $E$  des ions. L'intensité  $I$  est donc normalisée en la divisant par  $E$  pour obtenir une intensité normalisée  $I_{\text{norm}}$  exprimée en nombre de produits de fission par MeV.

Pour pouvoir comparer les spectres énergétiques entre eux, il existe d'autres paramètres à prendre en compte: le temps de comptage lors d'une mesure et le taux de combustion de l'actinide. Le premier paramètre est pris en compte en divisant l'intensité  $I_{\text{norm}}$  par le temps de comptage pour obtenir une intensité  $I_T$  exprimée en nombre de produit de fission par MeV et par seconde. Le deuxième paramètre induit une diminution du nombre de produits de fission formé au cours du temps. Ce phénomène peut être corrigé en divisant l'intensité  $I_T$  selon  $I_{\text{relative}} = \frac{I_T}{(I_T)_{\text{max}}}$ ,  $(I_T)_{\text{max}}$  étant l'intensité maximum obtenue après avoir balayé l'ensemble du domaine énergétique des produits de fission.  $I_{\text{relative}}$  varie alors entre 0 et 1 pour toutes les mesures.

L'intensité relative  $I_{\text{relative}}$  est tracée en fonction de l'énergie cinétique des produits de fission, ce qui représente le spectre énergétique d'un produit de fission de masse donné. A titre d'illustration, la figure 13 représente un spectre énergétique normalisé (produit de fission de masse 90 et de charge 18 issu d'une cible d' $\text{UO}_2$  enrichi à 98% en  $^{235}\text{U}$ ).



**Figure 13:** Exemple de spectre énergétique :  $M=90$ ,  $q=18$ , Cible d' $\text{UO}_2$ ,  $t_{\text{irr}}=15,5$  h.

Afin de minimiser les erreurs dues aux écarts statistiques sur chaque comptage, l'ensemble des points est ajusté sur une gaussienne à l'aide du programme Origin.

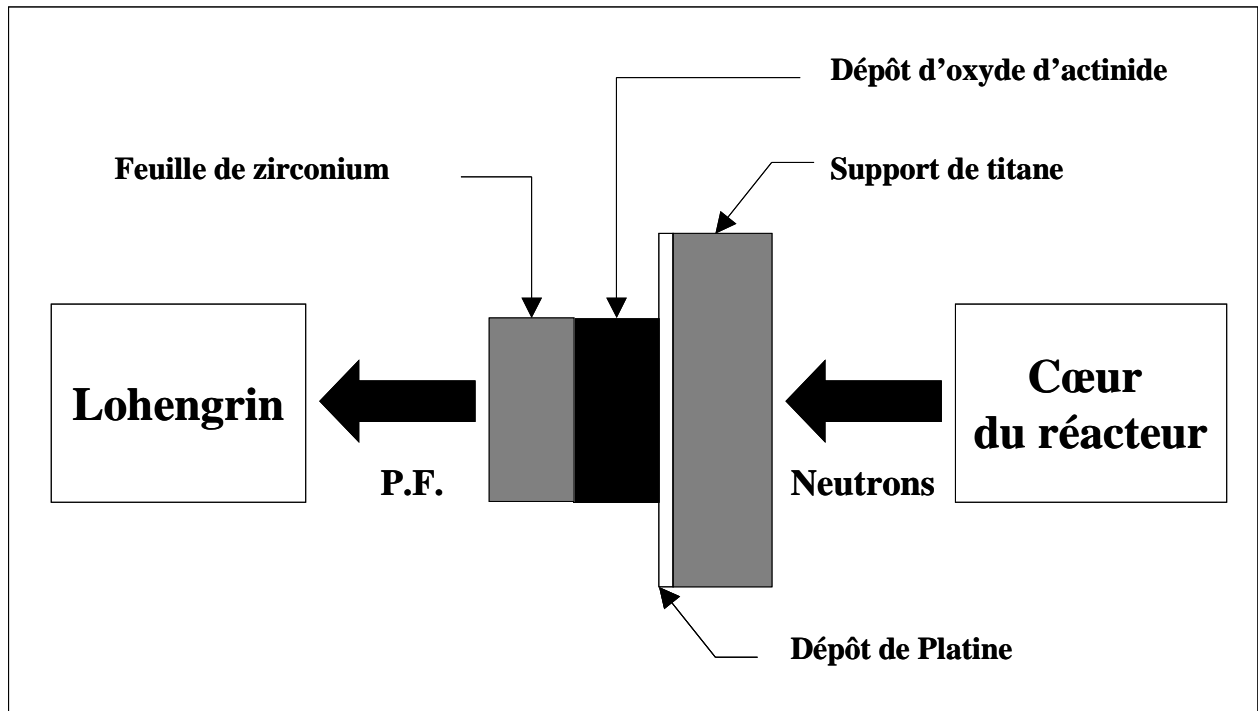
## .II Expériences préliminaires

Deux expériences préliminaires ont pu être effectuées à l'ILL au début de ma thèse. La première a été faite avec un dépôt de  $\text{UO}_2$  de  $136 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $0,1 \mu\text{m}$  environ) et la deuxième avec un dépôt de  $\text{PuO}_2$  de  $132 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $0,1 \mu\text{m}$  environ). Le dépôt est réalisé sur un support en titane sur lequel est déposée une couche ultra-mince de platine (afin d'augmenter l'adhérence du dépôt sur le support). L'ensemble est ensuite plaqué contre une feuille de zirconium (figure 14) puis placé dans le flux de neutrons. La feuille de zirconium a pour dimensions:

$$\begin{aligned} L &= 70 \text{ mm} \\ l &= 5 \text{ mm} \\ e &= 0,002 \text{ mm} \end{aligned}$$

Ces deux expériences ont été menées uniquement avec des produits de fission de masse 90 et de charge 18, et ont duré respectivement 11 jours pour  $\text{UO}_2$  et 9 jours pour  $\text{PuO}_2$ .

Ce qui suit décrit les résultats obtenus lors des expériences préliminaires avec les cibles d'uranium et de plutonium, en expliquant tout d'abord comment est estimée la température de la cible durant les expériences.



**Figure 14:** Coupe schématique de la cible utilisée à l'ILL.

### *.II.1.Estimation de la température de la cible Zr/Oxyde d'actinide*

Une estimation théorique de la température d'équilibre de la feuille de zirconium a été obtenue en prenant en compte le dépôt d'énergie des produits de fission effectué lors de leur traversée de la feuille [26].

Dans ce cas:

$$T^4 = T_0^4 + \frac{1,75 \times 10^{11}}{S} \times \frac{Ed}{EMI} \quad (5)$$

- avec :
- $T_0$ : Température de la cible sans émission de produits de fission: 323K.
  - $1,75 \times 10^{11}$  : Facteur de conversion d'unités.
  - $Ed$ : Energie déposée par les produit de fission dans la feuille par unité de temps : 0,75 W et :  $Ed (W) = 1,6 \times 10^{-13} \cdot \Delta E_f \cdot \Phi_f$
  - $\Delta E_f$  : .Perte d'énergie moyenne des produits de fission dans la feuille, en MeV.
  - $\Phi_f$ : Flux de produits de fission traversant la feuille de temps ( $1,7 \times 10^{10}$  PF.s<sup>-1</sup> pour un dépôt de  $136 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  de  $^{235}\text{UO}_2$ ).
  - $S$ : Surface de la feuille de zirconium: 3,5 cm<sup>2</sup>.
  - $EMI$ : coefficient d'émission: 0,2.

L'application numérique de l'expression (5) conduit à une température de 395°C soit environ 400°C dans le cas de l'uranium. A cause de l'incertitude sur la perte d'énergie des produits de fission dans la feuille de zirconium et sur le coefficient d'émissivité par rayonnement, la température ne peut être estimée qu'à 25% près, ce qui conduit à une incertitude considérable :  $673 \pm 168$  K ( $400 \pm 168$  °C). Il est à noter que la section efficace de fission du  $^{239}\text{Pu}$  étant



voisine de celle de  $^{235}\text{U}$ , la relation (5) conduit dans ce cas là également à une valeur théorique de la température de la cible proche de  $400^\circ\text{C}$ .

## *.II.2.Mise en évidence de deux phases dans l'évolution des spectres énergétiques*

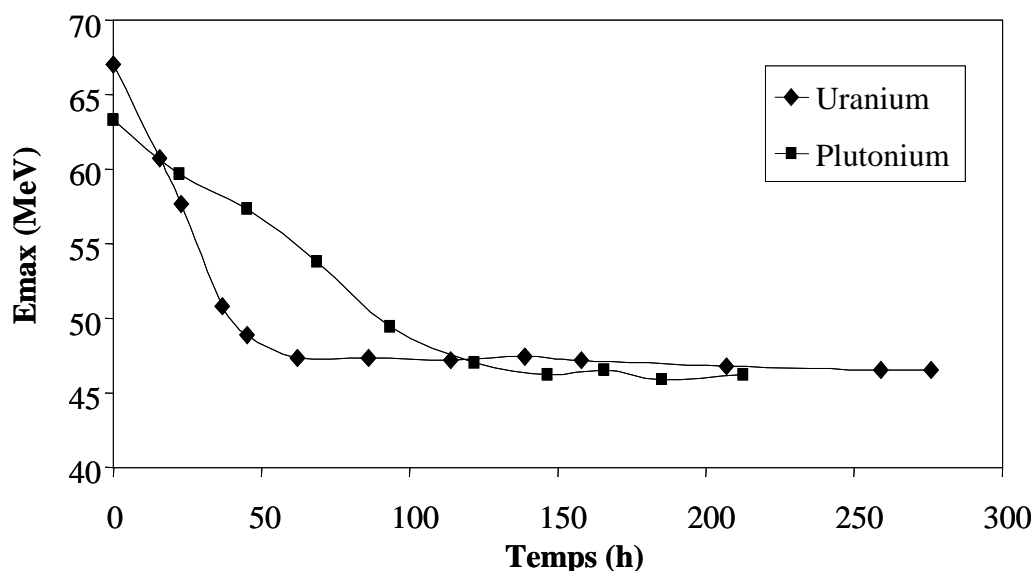
Pour chaque spectre obtenu, on note l'énergie  $E_{\text{max}}$  du maximum du spectre. Les résultats sont donnés dans les tableaux 6 et 7 à  $0,5\text{ MeV}$  près (acceptance du spectromètre). L'évolution du maximum des spectres énergétiques est représentée sur la figure 15.

$t_{\text{irr}} (\text{h})$	0	15,5	23,0	36,9	45,2	62,2	86,2	114	139	158	207	259	276
$E_{\text{max}} (\text{MeV})$	67,0	60,7	57,7	50,8	48,9	47,3	47,3	47,2	47,4	47,2	46,9	46,8	46,8

**Tableau 6 :** Valeur énergétique du maximum de la distribution du PF  $M=90$  aux différents temps d'irradiation pour  $\text{UO}_2$ .

$t_{\text{irr}} (\text{h})$	0	22,3	45,1	68,8	93,4	121,8	146,6	165,6	185,1	212,6
$E_{\text{max}} (\text{MeV})$	63,3	59,7	57,3	53,8	49,4	47,0	46,2	46,5	45,9	46,2

**Tableau 7 :** Valeur énergétique du maximum de la distribution du PF  $M=90$  aux différents temps d'irradiation pour  $\text{PuO}_2$ .



**Figure 15:** Evolution du maximum des spectres énergétiques en fonction du temps. L'incertitude correspond à la taille des points expérimentaux.

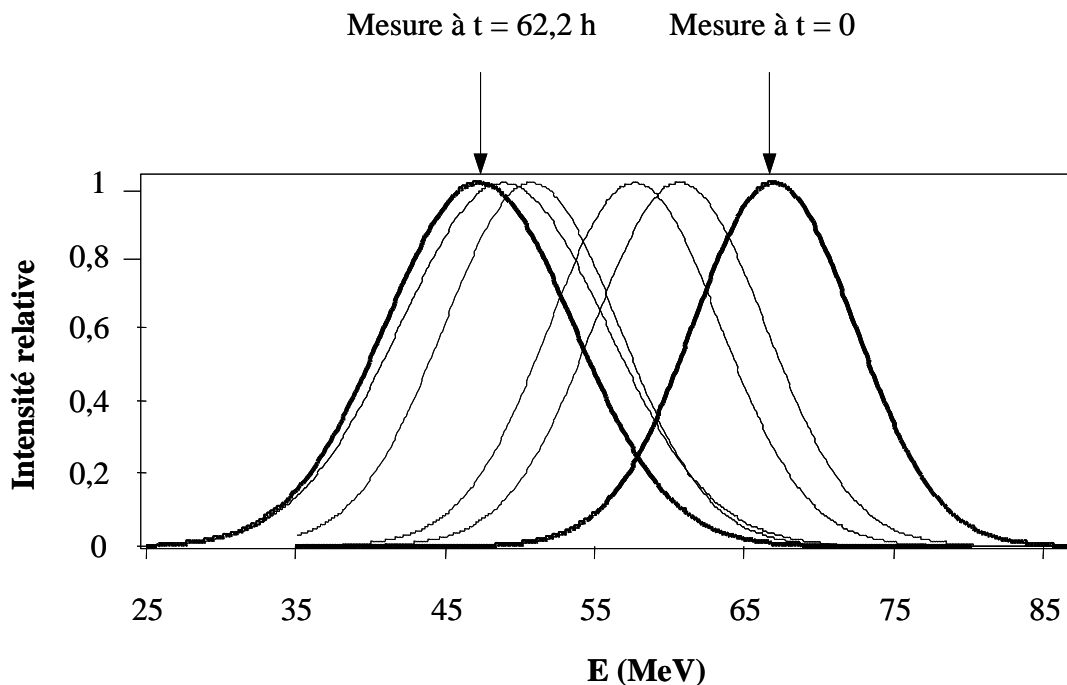
La figure 15 met en évidence clairement deux phases successives lors de ces expériences :

- un déplacement du maximum énergétique vers les basses énergies au cours de l'irradiation.
- une stabilisation du maximum énergétique autour de la valeur de 47 MeV pour un temps d'irradiation de 60 h pour l'uranium et de 46,5 MeV pour 120 h d'irradiation dans le cas du plutonium.

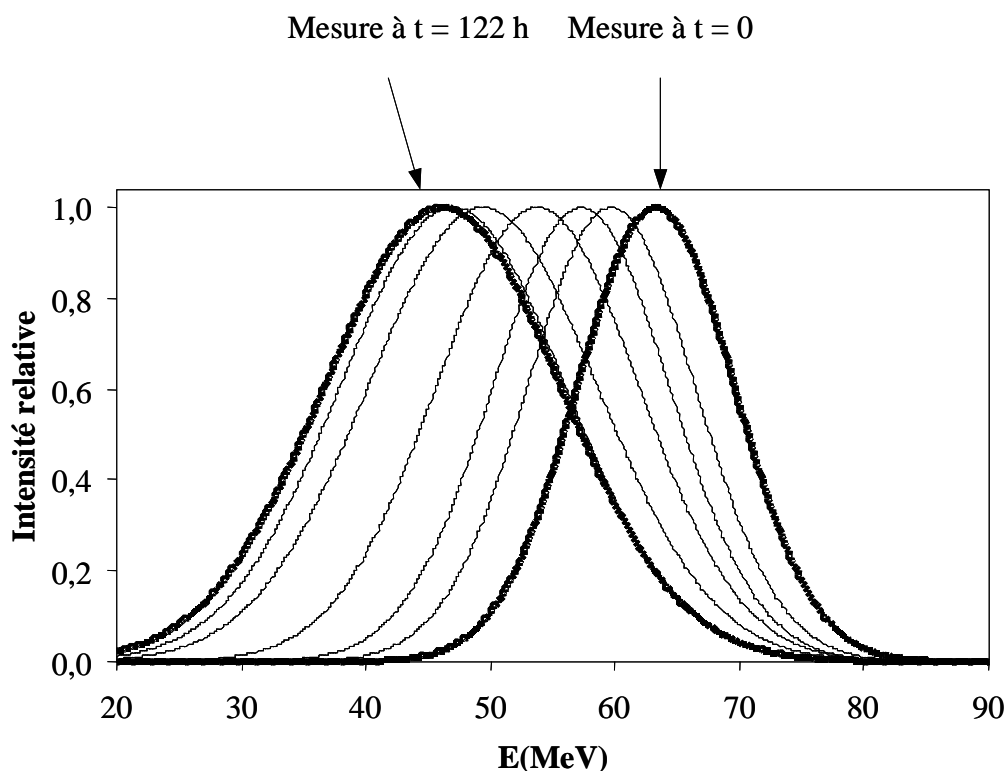
### *.II.3.Etude de la première phase*

#### *.II.3.1.Résultats bruts*

Dans les conditions de l'expérience (irradiation, pression de l'ordre de  $5 \times 10^{-3}$  Pa), les résultats obtenus, comme nous venons de le préciser, montrent dans un premier temps un déplacement des spectres énergétiques vers les basses énergies (figures 16 et 17). Ce déplacement indique que le zirconium s'oxyde malgré le vide secondaire dans la voie PN1. En effet, l'arrivée d'oxygène entraîne la transformation de la feuille de zirconium en oxyde de zirconium  $ZrO_x$  et, par conséquent, une augmentation de la quantité de matière globale. Si la quantité de matière traversée augmente, la perte énergétique des produits de fission est plus grande et les spectres énergétiques sont déplacés vers les basses énergies.



**Figure 16:** Cas de l'uranium : Déplacements des spectres énergétiques en fonction du temps d'irradiation de la feuille de  $ZrO_x$ .



**Figure 17:** Cas du plutonium: Déplacements des spectres énergétiques fonction du temps d'irradiation de la feuille de  $ZrO_x$ .

### .II.3.2.Obtention de la cinétique d'oxydation du zirconium à la température estimée de 400°C.

A partir de ces résultats, et notamment grâce à la valeur du déplacement énergétique des spectres, le nombre d'atomes d'oxygène  $\delta x$  présents dans la matrice de zirconium pour un temps d'irradiation donné peut être calculé. Le calcul systématique de  $\delta x$  en fonction des temps de recuit durant la phase d'oxydation va conduire à l'obtention de la variation du nombre d'atomes d'oxygène en fonction du temps, c'est à dire à la cinétique d'oxydation du zirconium en conditions réacteur. Détaillons le calcul mis en œuvre afin d'obtenir cette cinétique.

Pour la masse 90, les énergies cinétiques au maximum du spectre initial  $E_i$  sont de 67 MeV (cas de l'uranium) et de 63 MeV (cas du plutonium). Si l'énergie cinétique au maximum d'un spectre énergétique au temps  $t_{irr}$  est de  $E$  MeV, la variation d'énergie  $\delta E$  est de  $E_i - E$ . Le nombre d'atomes d'oxygène  $\delta x$  ajouté dans la matrice de zirconium pour un temps  $t_{irr}$  donné peut être calculé selon l'expression (6) :

$$\delta x \text{ (atomes d'oxygène.cm}^{-2}\text{)} = \frac{\delta E(\text{MeV})}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_o (\text{MeV}/(\text{at.cm}^{-2}))} \quad (6)$$

avec : •  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_o$  : pouvoir d'arrêt de l'oxygène pour la masse  $M = 90$ . Il faut noter que, pour une masse  $M$  donnée, les pouvoirs d'arrêt varient faiblement avec le numéro atomique de l'élément considéré. Nous avons donc calculé les pouvoirs d'arrêt pour la masse 90 et le numéro atomique  $Z = 40$  (le zirconium). Les tables de Ziegler donnent un pouvoir d'arrêt de l'oxygène  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_o$  égal à  $48 \text{ MeV}/(\text{mg.cm}^{-2})$  soit  $1,3 \times 10^{-3} \text{ MeV}/(10^{15} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2})$  [27].

L'incertitude relative associée à l'expression (6) est obtenue grâce à la relation (7) :

$$\frac{d(\delta x)}{\delta x} = \frac{d(\delta E)}{\delta E} + \frac{d\left(\frac{dE}{dx}\right)}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_o} \quad (7)$$

- avec : •  $d(\delta x)$  : incertitude absolue sur  $\delta x$  de la mesure.  
 •  $d(\delta E)$  : incertitude absolue sur  $\delta E$ . A l'ILL,  $d(\delta E)$  vaut  $0,5 \text{ MeV}$ .  
 •  $\frac{d\left(\frac{dE}{dx}\right)}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_o}$  : incertitude relative des pouvoirs d'arrêts de l'oxygène pour la masse 90.

Nous avons estimé que les pouvoirs d'arrêt sont connus à 5 % près.

Les épaisseurs d'oxyde calculées (et leurs incertitudes absolues) en fonction du temps d'irradiation sont données dans les tableaux 8 et 9 respectivement pour U et Pu.

$t_{\text{irr}} (\text{h})$	0	15,5	23,0	36,9	45,2	62,2
$\delta E (\text{MeV})$	0	6,3	9,3	16,2	18,1	19,7
$\delta x (\text{en } 10^{17} \text{ at d'O/cm}^2)$	0	52	78	134	150	164
$d(\delta x) (\text{en } 10^{17} \text{ at d'O/cm}^2)$		7	8	11	12	12

**Tableau 8 :** Cas de l'uranium : Epaisseurs de zircone formée en fonction du temps, et incertitudes sur les résultats.

Dans le cas de l'uranium, la quantité totale d'oxygène ajoutée à la fin de l'oxydation est  $1,64 \times 10^{19} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2}$ . De plus, la feuille de zirconium contient  $0,86 \times 10^{19} \text{ atomes de zirconium.cm}^{-2}$ . La stœchiométrie de l'oxyde de zirconium formé est donc  $\text{ZrO}_{1,9}$ . En ce qui concerne le plutonium, la stœchiométrie de l'oxyde est  $\text{ZrO}_{1,6}$ .

$t (\text{h})$	0	22,3	45,2	68,8	93,4	121,8
$\delta E (\text{MeV})$	0	3,6	6,0	9,5	13,9	16,3
$\delta x (\text{en } 10^{17} \text{ at/cm}^2)$	0	30	50	80	116	136

d( $\delta x$ ) ( en 10 <sup>17</sup> at d'O/cm <sup>2</sup> )		6	7	8	10	11
----------------------------------------------------------------------	--	---	---	---	----	----

**Tableau 9 :** *Cas du plutonium : Epaisseurs de zirconie formée en fonction du temps, et incertitudes sur les résultats.*

L'oxygène peut provenir de deux sources différentes : soit du dépôt d'oxyde d'actinide, soit de l'atmosphère résiduelle dans la voie PN1. Une étude de la thermodynamique des réactions mises en jeu permettrait peut-être de comprendre d'où vient l'oxygène. Le diagramme d'Ellingham présenté par H. Kleykamp [14] indique que, à 400°C, PuO<sub>2</sub> oxyde Zr en ZrO<sub>2</sub>. Toutefois, il faut noter que la variation d'enthalpie libre entre les deux couples est faible. Le nombre d'atomes de zirconium présents dans la feuille de 3,5 cm<sup>2</sup> et de 2 µm d'épaisseur est de 3x10<sup>19</sup> atomes de zirconium. Pour oxyder toute la feuille de zirconium en ZrO<sub>2</sub>, il faut donc 6x10<sup>19</sup> atomes d'oxygène. Or, le dépôt de PuO<sub>2</sub> n'en contient que 6x10<sup>17</sup> soit 100 fois moins que nécessaire. Par conséquent, l'oxydation du zirconium par le dépôt de PuO<sub>2</sub> ne peut expliquer seule la transformation de la feuille de zirconium en zirconie. L'apport d'oxygène vient donc principalement de l'atmosphère résiduelle de la voie PN1.

En ce qui concerne les couples U/UO<sub>2</sub> et Zr/ZrO<sub>2</sub> à 400°C, le diagramme d'Ellingham indique que leur enthalpie libre est très voisine, ce qui ne permet pas de conclure sur la position exacte de l'équilibre. Cependant, dans ce cas également, le nombre d'atomes d'oxygène contenus dans le dépôt (6x10<sup>17</sup> atomes d'oxygène) est bien inférieur au nombre d'atomes nécessaires pour transformer toute la feuille de zirconium en zirconie. La contribution de l'atmosphère résiduelle à l'oxydation est donc prépondérante.

Finalement, les cinétiques d'oxydation du zirconium en conditions réacteur obtenues pour les cibles UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> sont représentées figure 18.

On constate que les cinétiques d'oxydation du zirconium en conditions réacteur sont linéaires. Par conséquent, à la température estimée de 400°C :

$$\delta x \text{ (atomes d'oxygène.cm}^{-2}\text{)} = v_T \text{ (atomes d'oxygène.cm}^{-2}\text{.h}^{-1}\text{). } t \text{ (h).}$$

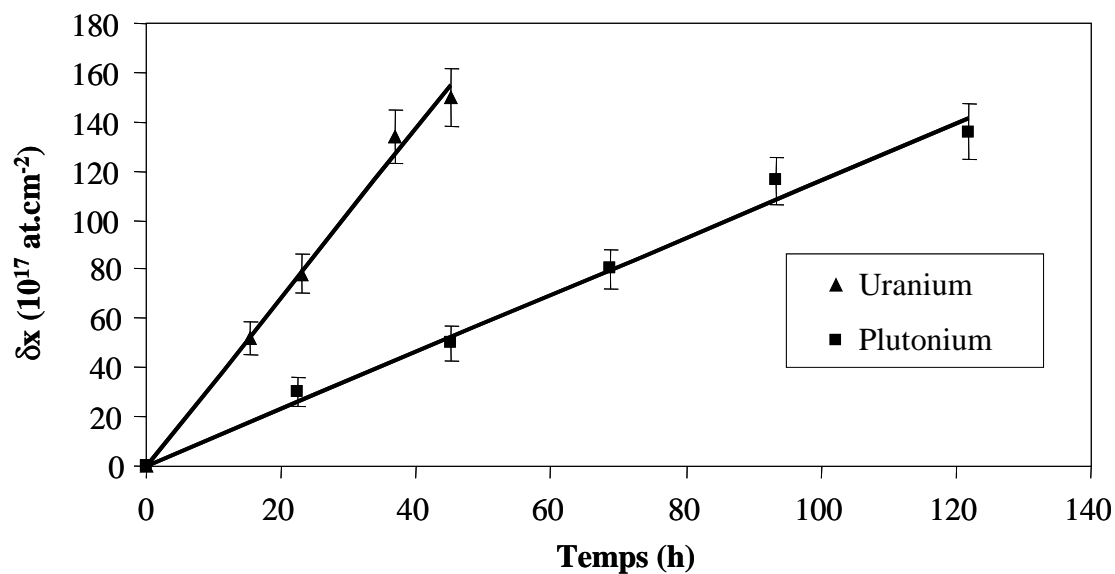
avec :  $v_T$  : vitesse d'oxydation moyenne du zirconium à la température estimée de 400°C.

Les pentes des courbes représentant les vitesses d'oxydation du zirconium sous irradiation sont déduites de la figure 18 :

$$v_{T(U)} = 3,4 \times 10^{17} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2}\text{.h}^{-1}.$$

$$v_{T(Pu)} = 1,2 \times 10^{17} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2}\text{.h}^{-1}.$$

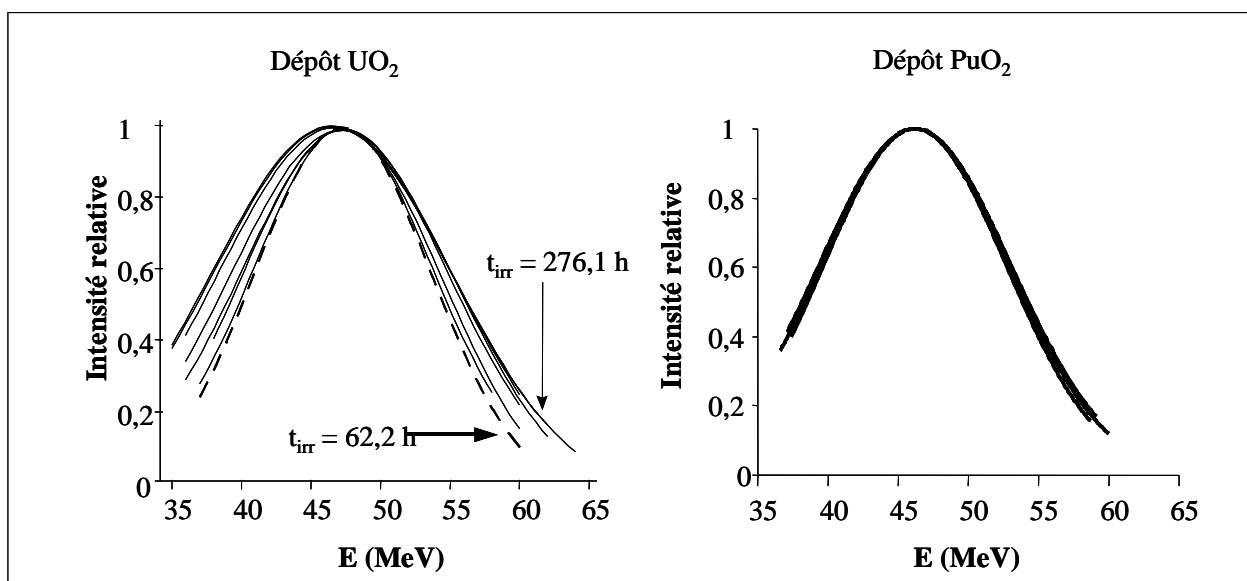
On constate qu'il y a un facteur 3 entre les deux vitesses d'oxydation alors que les mesures ont été effectuées à la même température estimée. Il faut conclure de ces expériences que l'estimation de la température de la cible est trop imprécise pour pouvoir affirmer que les deux expériences ont été réalisées des températures identiques.



**Figure 18:** Cinétique d'oxydation du zirconium sous irradiation, sous  $5 \times 10^{-3}$  Pa et à une température estimée à  $400^{\circ}\text{C}$ .

#### .II.4. Etude de la deuxième phase

Après la phase d'oxydation, c'est à dire au bout de 62 h pour  $\text{UO}_2$  et 122 h pour  $\text{PuO}_2$ , les spectres énergétiques continuent d'évoluer. Toutefois, les évolutions obtenues avec le dépôt de dioxyde d'uranium et le dioxyde de plutonium sont différentes comme le montre la figure 19.



**Figure 19:** *Evolutions des spectres énergétiques en fonction du temps d'irradiation pour une cible de  $UO_2$  et une cible de  $PuO_2$ .*

Le maximum énergétique des spectres n'est plus déplacé vers les basses énergies. Les spectres sont centrés autour de l'énergie de 47 MeV dans le cas de l'expérience réalisée avec la cible d' $UO_2$  et de l'énergie de 46 MeV pour l'expérience réalisée avec le  $PuO_2$ . Par ailleurs, cette figure montre un élargissement des spectres énergétiques dans le cas de  $UO_2$ , élargissement qui n'est pas observé dans le cas de la cible  $PuO_2$ .

En ce qui concerne l'uranium, l'élargissement des spectres n'est pas symétrique. L'élargissement vers les hautes énergies traduit le fait que l'uranium diffuse dans la zircone formée pendant la phase d'oxydation du zirconium. En effet, si les noyaux fissiles se déplacent dans la feuille au cours du temps, l'épaisseur de zirconium à traverser par les produits de fission devient plus faible : le spectre se déplace vers les hautes énergies. Les spectres énergétiques s'élargissent aussi vers les basses énergies. Ce dernier élargissement est dû à la diffusion de l'uranium dans le platine du support de la cible d' $UO_2$  (voir la figure 14). Les résultats relatifs à la diffusion de l'uranium dans la zircone (c'est à dire la partie haute énergie du spectre) seront les seuls à être exploités : pour la suite de cette étude, les spectres énergétiques seront symétrisés afin d'obtenir des spectres gaussiens non déformés. Enfin, la majeure partie des fissions a toujours lieu dans le dépôt d' $UO_2$ . Par conséquent, le maximum énergétique des spectres énergétiques obtenus durant la deuxième phase est toujours le même.

Ces résultats sont résumés dans les tableaux 10 et 11.

$t_{irr}$ (h)	62,2	86,2	114,3	139,2	158,2	207,3	259,4	276,1
Ecart-type (MeV)	6,1	6,4	6,8	7,3	7,6	8,1	8,2	8,3

**Tableau 10:** *Evolution de l'écart type des spectres énergétiques issus de la cible d' $UO_2$  avec le temps d'irradiation.*

$t_{irr}$ (h)	14,6	165,6	185,1	212,6
Ecart-type (MeV)	6,7	6,5	6,9	6,8

**Tableau 11:** *Evolution de l'écart type des spectres énergétiques issus de la cible de  $PuO_2$  avec le temps d'irradiation.*

### *.II.5.Problèmes posés par ces expériences préliminaires :*

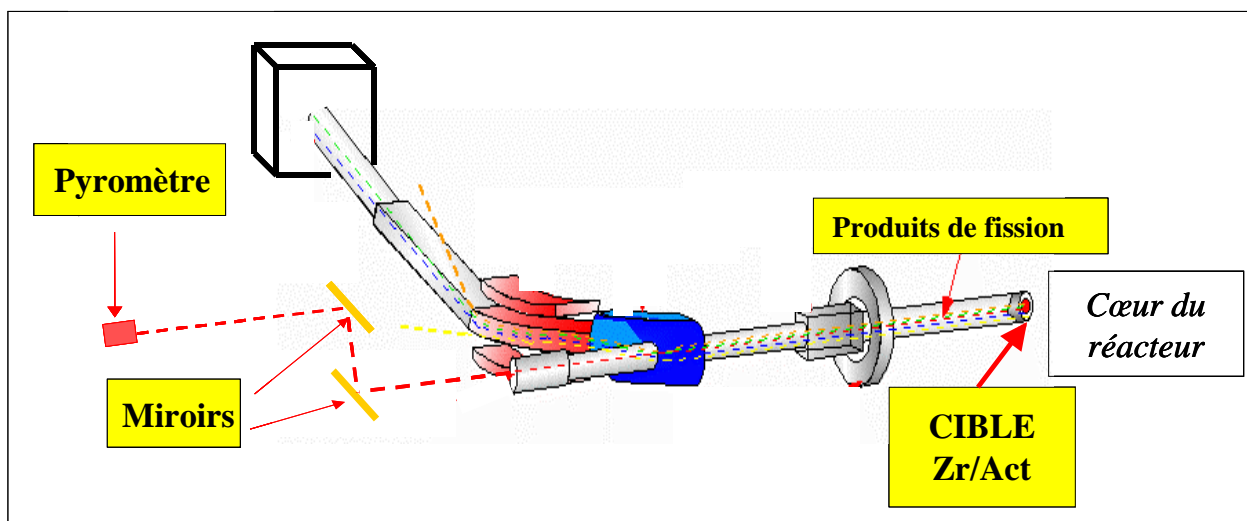
Suite à ces expériences, il apparaît que la température estimée par calcul (expression (5), paragraphe II.1) n'est pas la température réelle. Cette température n'était probablement pas la même lors des deux expériences  $UO_2/PuO_2$  : elle était certainement plus basse avec  $PuO_2$ . En effet, il apparaît que le contact  $Zr/AnO_2$  (An étant soit U soit Pu) est difficile à

réaliser pratiquement, et la reproductibilité de ce dernier est donc discutable. Or, la feuille de zirconium joue le rôle d'écran de chaleur lorsque le contact avec le dépôt est mauvais (de l'ordre du mm). Dans ce cas là, la feuille de zirconium est portée à une température plus élevée que lorsque le contact est bon.

Cette imprécision est un véritable frein dans les études de diffusion que nous souhaitons mener. Par la suite, on ne cherchera donc pas à exploiter davantage ces expériences sur la partie oxydation, ni à extraire un coefficient de diffusion apparent sous irradiation de l'uranium ou du plutonium dans la zircone. Toutefois, ces expériences préliminaires nous ont permis d'une part, de montrer la faisabilité de la démarche permettant d'obtenir une cinétique d'oxydation sous irradiation à l'ILL et d'autre part, de mettre en évidence la nécessité de mesurer expérimentalement la température de la cible.

### **.IIIMise en œuvre de la mesure en ligne de la température de la cible sur la voie PN1**

Dans le but de mesurer expérimentalement la température de la cible, nous avons fait réaliser un pyromètre optique IR (type MAURER KTR 200-L-P, longueur d'onde de fonctionnement : 2,2  $\mu\text{m}$ , domaine de température : 300-900°C). Cependant, il nous a été impossible de fixer l'objectif du pyromètre dans la voie PN1 et ce pour deux raisons. Tout d'abord, parce que cette voie est sous vide et d'autre part parce que les flux de neutrons et de produits de fission induits par la source sont bien trop élevés. Afin de s'affranchir de ces flux, les mesures de température ont dû se faire par réflexion à l'aide de 2 miroirs d'or (voir figure 20), ce qui entraîne une distance de 15 mètres entre la cible et l'objectif du pyromètre. Le pyromètre a donc une optique qui lui permet de mesurer la température d'une cible de 2 cm<sup>2</sup> à 15 mètres de distance. L'interface entre l'atmosphère et le vide de la voie PN1 est assurée par un hublot en quartz. Le pyromètre, les miroirs d'or et le hublot en quartz ont été testés à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Les paragraphes suivants expliquent les différents tests mis en œuvre dans le cadre de l'étalonnage du pyromètre.



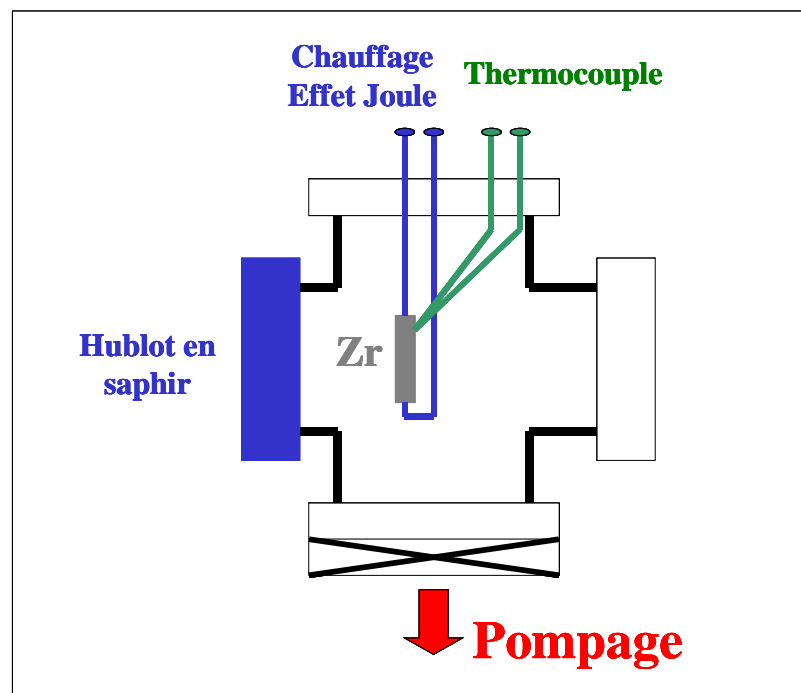


**Figure 20:** Schéma de principe du montage du pyromètre dans la voie PN1 de l'ILL.

### .III.1.Etalonnage du pyromètre

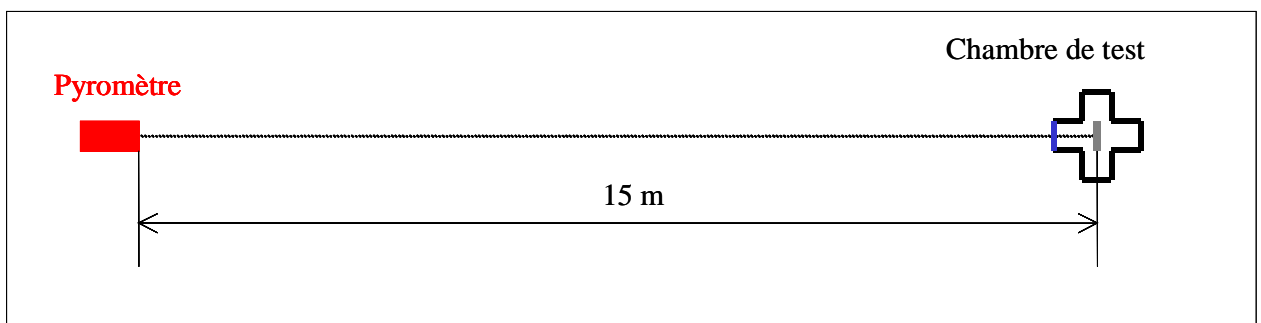
Ce test consiste à vérifier que le pyromètre est correctement étalonné pour des mesures de température effectuées à 15 mètres de distance. Pour cela, la température que mesure le pyromètre sur une cible de 3,5 cm<sup>2</sup> (surface de l'échantillon à l'ILL) est comparée à une température mesurée par un thermocouple.

Dans ce but, une chambre de test a été réalisée (voir figure 21). Elle permet de chauffer par effet joule une cible de zirconium sous vide secondaire (environ 10<sup>-4</sup> Pa).



**Figure 21 :** Schéma de la chambre de test du pyromètre.

Le dispositif expérimental utilisé pour ce test est représenté figure 22 :

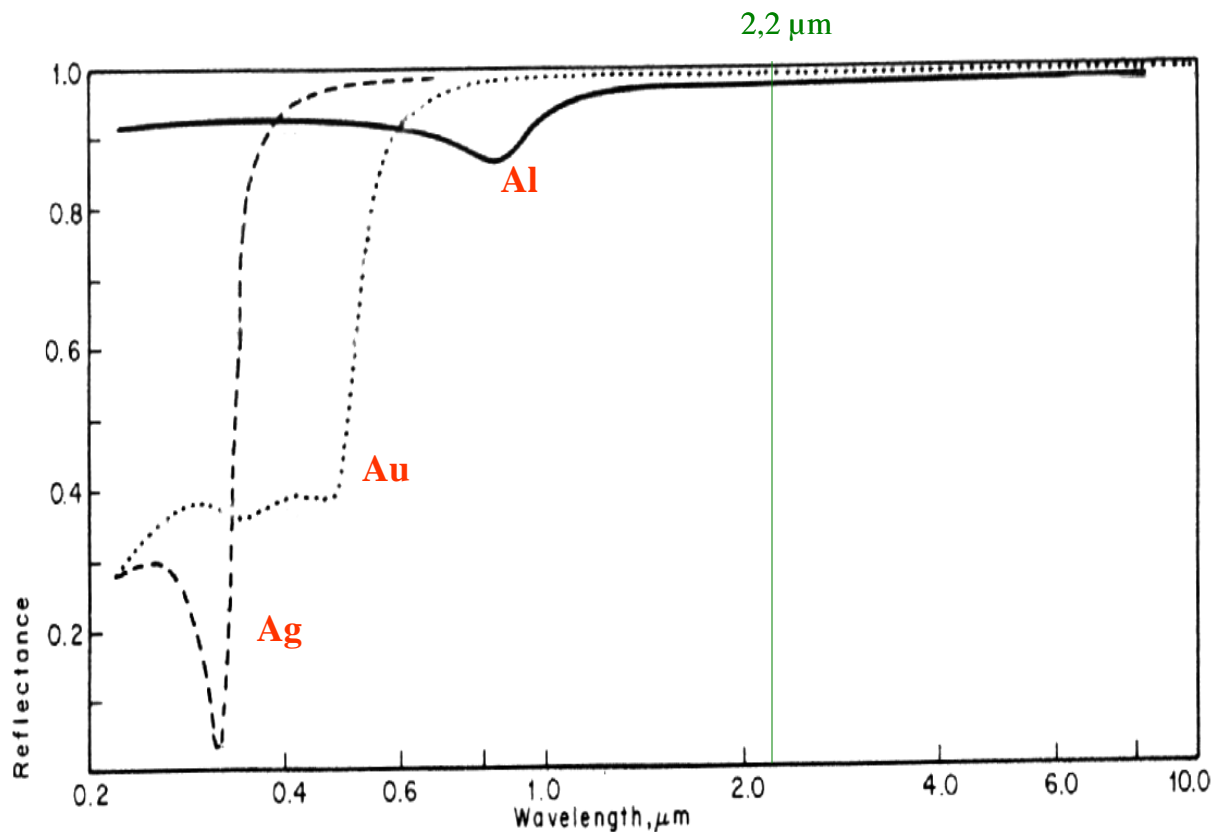


**Figure 22 :** Schéma du montage utilisé pour étalonner le pyromètre.

Le test a été effectué dans une gamme de température comprise entre 300 et 600°C. L'écart moyen  $\Delta T$  obtenu entre la lecture sur le pyromètre et le thermocouple lors de ce test est  $\Delta T = +20^\circ\text{C}$  et c'est une erreur systématique. Il faut donc ajouter  $20^\circ\text{C}$  à la lecture effectuée sur le pyromètre pour être en accord avec le thermocouple. De plus, il faut noter que les mesures sont effectuées à  $10^\circ\text{C}$  près.

### *.III.2.Fabrication et test des miroirs*

L'or est un bon candidat pour constituer un miroir, et ce, pour deux raisons. La première est qu'il a une faible section efficace d'activation par les neutrons. Ce paramètre est important car les miroirs seront placés dans le flux de neutrons du réacteur. La deuxième raison est que l'or a une très bonne réflectance (environ 99%) à la longueur d'onde  $2,2\ \mu\text{m}$  (longueur d'onde de fonctionnement du pyromètre) comme le montre la figure 23. De plus, les risques d'oxydation des miroirs au cours de l'évaporation sont nuls.



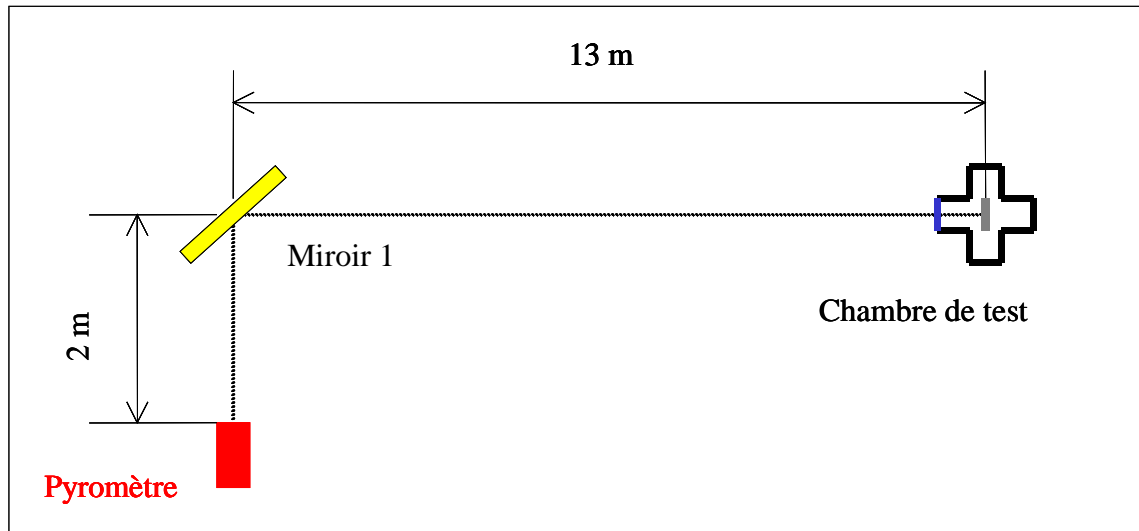
**Figure 23 :** Coefficient de réflectance de l'or, de l'aluminium et de l'argent en fonction de la longueur d'onde. [28]

Les deux miroirs ont été élaborés à l'IPNL par évaporation de 200 nm d'or à l'aide d'un banc de dépôt Edwards AUTO 306. L'évaporation est effectuée à  $10^{-5}$  Pa. A cette pression, la température d'ébullition de l'or est faible, de l'ordre de  $950^\circ\text{C}$ . Par effet joule, des pépites d'or

sont chauffées jusqu'à ébullition. La vapeur d'or se dépose ensuite sur des plaques de verres de type ULE de dimension 152 x 152 mm, formant ainsi une couche mince d'or réfléchissante.

Les miroirs ont ensuite été testés. Le test a été effectué en deux étapes :

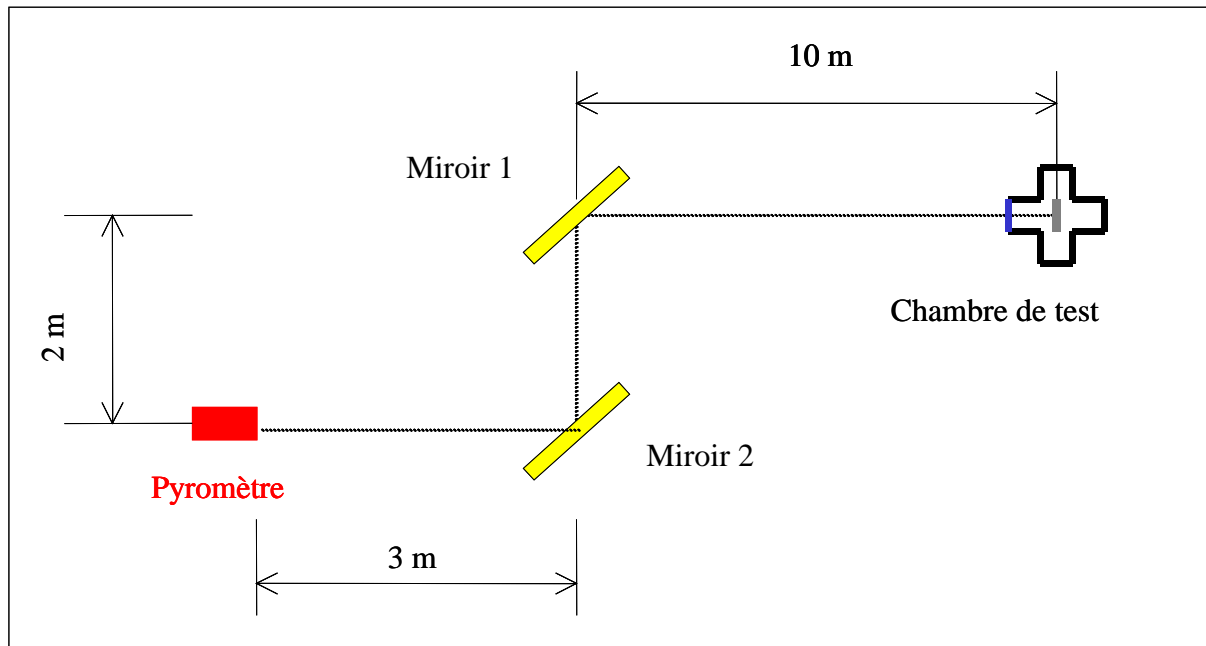
- avec un miroir : Le test consiste à placer un miroir entre le pyromètre et la chambre de chauffage, et à mesurer, comme précédemment, l'écart entre la température lue par le pyromètre et celle lue par le thermocouple. Si le  $\Delta T$  ne varie pas entre cette mesure et celle effectuée sans miroir, c'est que celui-ci est utilisable en montage par réflexion sur la voie PN1. Le dispositif expérimental est représenté figure 24 .



**Figure 24:** Schéma du montage par réflexion utilisé pour tester le premier miroir.

Le  $\Delta T$  moyen obtenu lors de ce test est  $+20^{\circ}\text{C}$ . Par conséquent, ce miroir ne modifie pas la mesure de température effectuée avec le pyromètre. Ce miroir peut donc être utilisé à l'ILL.

- avec les deux miroirs : La deuxième étape consiste à placer le deuxième miroir dans le montage par réflexion, et on procède alors comme précédemment. Ce dispositif est représenté figure 25.



**Figure 25:** Schéma du montage utilisé pour étalonner le pyromètre par réflexion avec 2 miroirs

Là aussi, le  $\Delta T$  moyen obtenu lors de ce test est  $+20^\circ\text{C}$ . Les miroirs peuvent donc être utilisés à l'ILL pour réaliser une mesure par réflexion sans craindre de lire une température qui serait faussée par des phénomènes d'absorption liées aux miroirs.

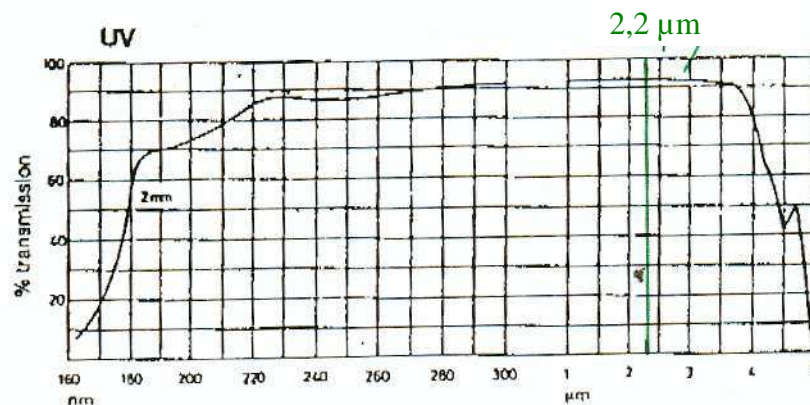
### *.III.3. Test du hublot en quartz*

Le hublot utilisé pour assurer l'étanchéité entre l'atmosphère et le vide secondaire de la voie PN1 est un hublot en silice optique de type 214-p de diamètre 148 mm et de 16 mm d'épaisseur réalisé par la société PRECIVER ACTIVITES. Comme le montre la figure 26, une lame de quartz de 2 mm d'épaisseur transmet plus de 90% des rayonnements de longueur d'onde  $2,2\ \mu\text{m}$ .

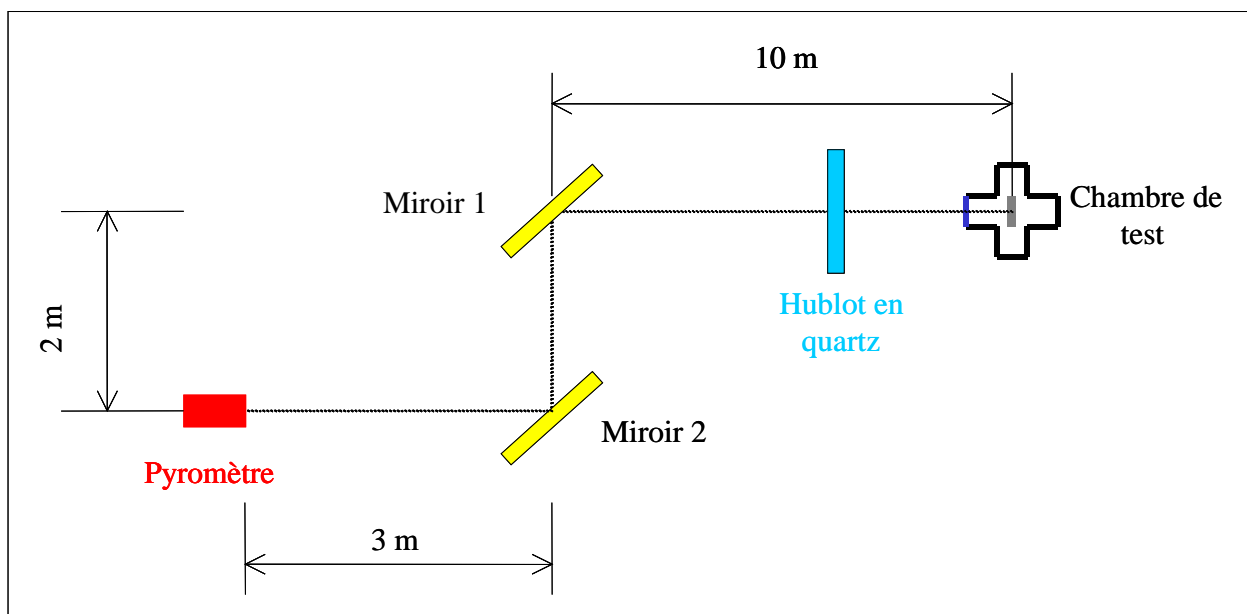
C'est afin d'apprécier les perturbations que le hublot pourrait induire que ces tests ont été réalisés. Le principe est le même que précédemment. Le quartz a été intercalé dans le montage par réflexion effectué avec les deux miroirs (figure 27), et le  $\Delta T$  a été mesuré.

Le  $\Delta T$  moyen de ce test est  $+20^\circ\text{C}$ . Le hublot en quartz ne perturbe donc pas sur la mesure de la température de la cible.

Par conséquent, les deux miroirs d'or ainsi que le hublot en quartz n'induisent aucune perturbation lors de la mesure de la température avec le pyromètre. Ils ont donc été installés sur la voie PN1 au mois d'août 2002. Quant au pyromètre, il mesure la température de la cible de zirconium avec une différence de  $20^\circ\text{C}$  par rapport à un thermocouple. Pour obtenir la température de la cible, il suffira de rajouter ces  $20^\circ\text{C}$  à la valeur lue sur le pyromètre.



**Figure 26 :** Transmission d'une lame de quartz 214-p d'épaisseur 2 mm en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.



**Figure 27 :** Schéma du montage utilisé pour étalonner le pyromètre par réflexion avec 2 miroirs et le hublot en quartz.

#### .IV Résultats obtenus en température contrôlée

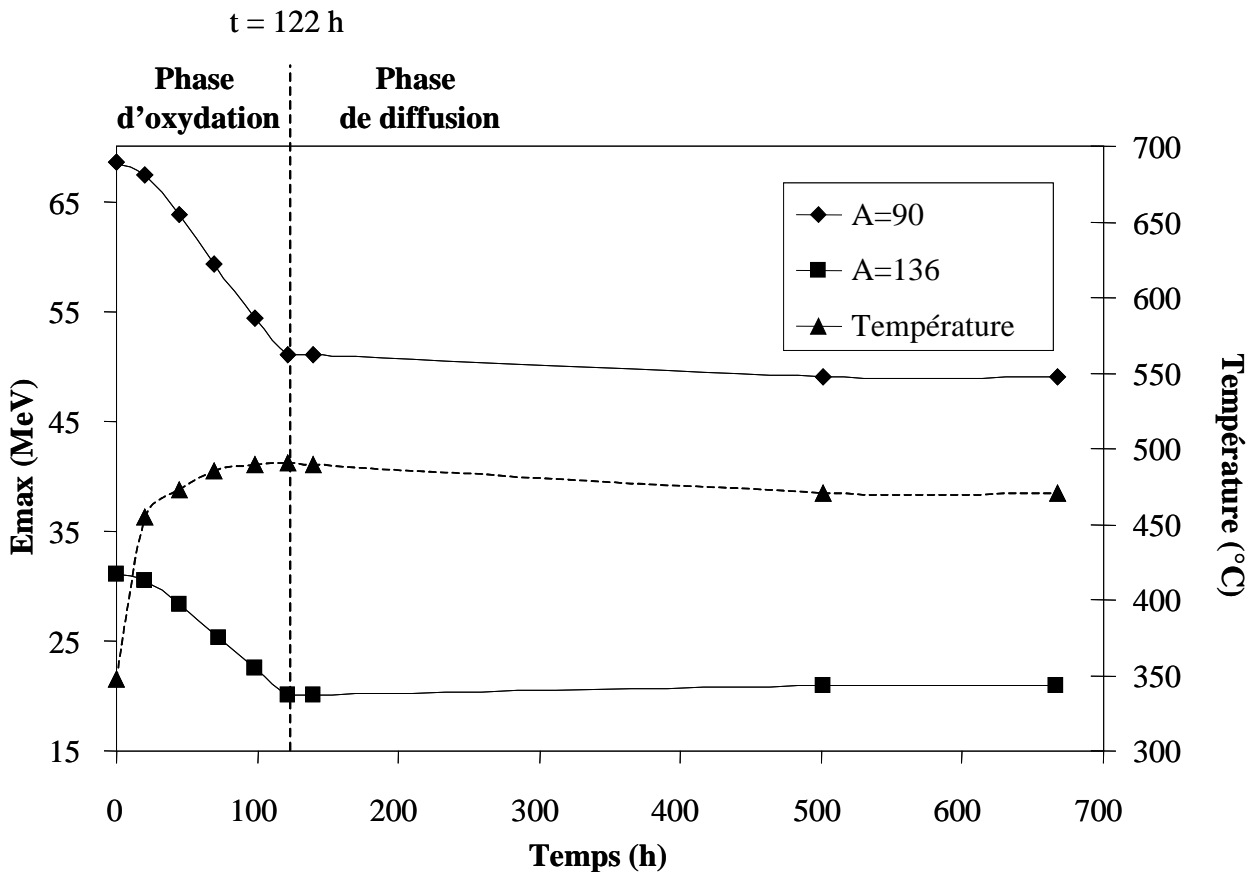
Cette expérience a été effectuée avec un dépôt de  $\text{UO}_2$  de  $300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $0,27 \mu\text{m}$  environ) enrichi à 98% en  $^{235}\text{U}$ . Nous présenterons les résultats obtenus concernant les phases d'oxydation du zirconium et de diffusion de l'uranium dans la zircone. L'évolution de la température de la cible en fonction du temps sera également présenté. Le suivi de l'évolution des spectres énergétiques a été effectué sur les masses 90 et 136, pendant un mois d'irradiation.

#### .IV.1.Présentation globale des résultats

La figure 28 montre clairement que les deux phases mises en évidence par les expériences préliminaires sont aussi observées dans l'expérience à température contrôlée. On observe par ailleurs que la température suit une évolution étroitement couplée aux deux phases distinctes d'oxydation et de diffusion (résumé dans le tableau 12). Rappelons que les résultats relatifs à la température sont donnés à 10°C près.

Mesure	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t_{irr}$ (h)	0	19,6	44,5	69,3	98,0	122,0	139,10	501,2	668,1
T (°C)	347	455	473	485	490	491	490	471	471

**Tableau 12** : Evolution de la température de la cible en fonction du temps pour la masse 90.



**Figure 28** : Evolution de l'énergie au maximum des spectres énergétiques et de la température de la cible en fonction du temps pour les masses 90 et 136. L'incertitude (à part pour la variation de température) correspond à la taille des points expérimentaux.

Durant la phase d'oxydation, la température augmente de 347°C à 491°C. En effet, la quantité de matière présente dans la cible augmente au fur et à mesure que le zirconium s'oxyde. Le dépôt énergétique des produits de fission est donc plus important au cours du temps, ce qui entraîne une augmentation de la température. La première phase prend fin après 122 heures

d'irradiation. C'est à ce moment là que la température est à son maximum : 491°C. Pour la phase d'oxydation, la température moyenne sera prise à 480°C. La première mesure (347°C) ne sera pas prise en compte dans la détermination de la température moyenne car elle correspond à un moment où l'équilibre thermique n'était pas encore atteint.

Durant la phase de diffusion, en revanche, la température diminue très lentement. En effet, la quantité de matière traversée par les produits de fission ne varie plus, l'énergie déposée est donc constante. La température devrait alors être constante. Malgré tout, une partie des produits fissiles est consommée au fur et à mesure de l'irradiation, ce qui explique la lente diminution de la température.

#### *.IV.2.Etude de l'oxydation du zirconium en conditions réacteur*

De même que lors des expériences préliminaires, la phase d'oxydation du zirconium sous irradiation a pu être observée, et les cinétiques d'oxydation ont été déduites selon l'expression (6) :

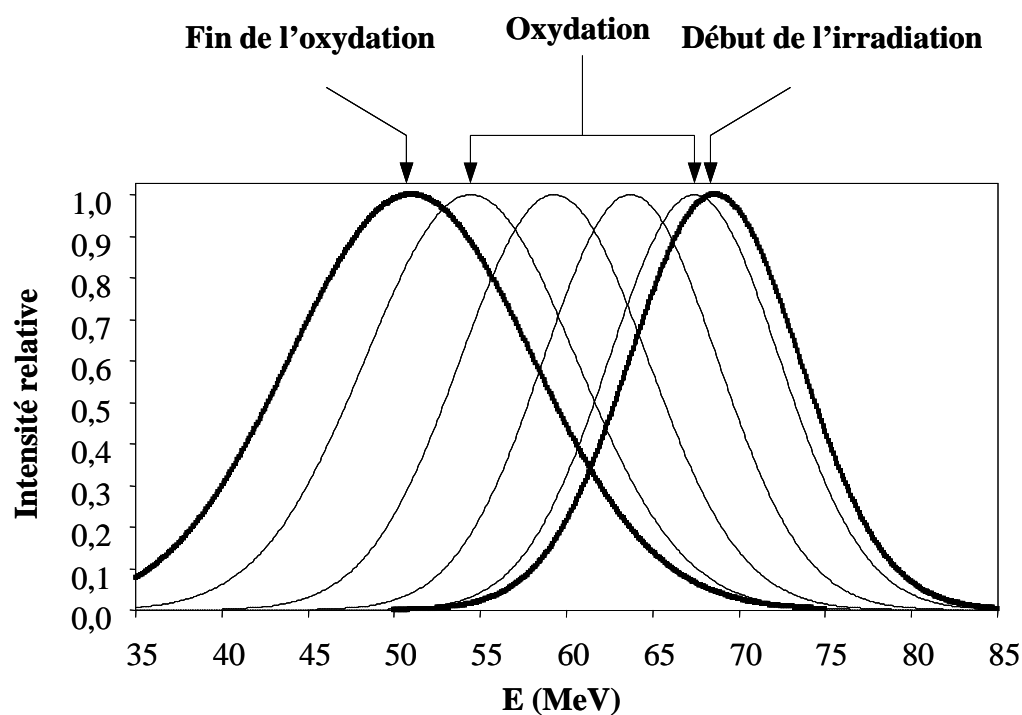
$$\delta x \text{ (atomes d'oxygène.cm}^{-2}\text{)} = \frac{\delta E(\text{MeV})}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_O (\text{MeV}/(\text{at.cm}^{-2}))} \quad (6)$$

avec :  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_O = 48 \text{ MeV}/(\text{mg.cm}^{-2}) = 1,3 \times 10^{-3} \text{ MeV}/(10^{15} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2})$  pour la masse 90 (et  $Z = 40$ , Zr).  
 $\left(\frac{dE}{dx}\right)_O = 32 \text{ MeV}/(\text{mg.cm}^{-2}) = 0,9 \times 10^{-3} \text{ MeV}/(10^{15} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2})$  pour la masse 136 (et  $Z = 56$ , Ba) [27].

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 13 et sur la figure 29 pour la masse 90 et dans le tableau 14 et sur la figure 30 pour la masse 136.

Mesure	1	2	3	4	5	6
$t_{irr}$ (h)	0	19,6	44,5	69,3	98,0	122,0
$E_{max}$ (MeV)	68,6	67,4	63,7	59,3	54,4	51,0
$\delta E$ (MeV)	0	1,2	4,9	9,3	14,2	17,6
$\delta x$ ( en $10^{17}$ at d'O/cm <sup>2</sup> )	0	10	38	62	110	136
$d(\delta x)$ ( en $10^{17}$ at d'O/cm <sup>2</sup> )		5	6	6	9	11

**Tableau 13 :** Résultats obtenus pour la partie oxydation pour la masse 90.  $E_{max}$  est l'énergie au maximum de la gaussienne représentant le spectre énergétique après  $t_{irr}$  d'irradiation.

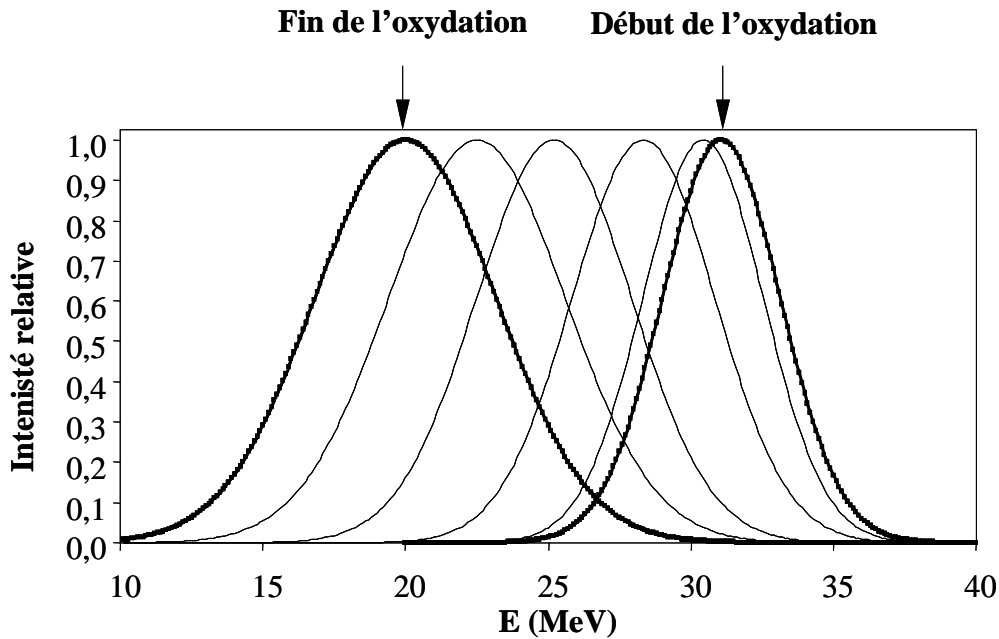


**Figure 29:** Déplacements des spectres énergétiques en fonction du temps d'irradiation dans la feuille de  $ZrO_x$  pour la masse 90.

Mesure	1	2	3	4	5	6
$t_{irr}$ (h)	0	20,2	44,2	72,9	98,3	122,0
$E_{max}$ (MeV)	31,0	30,4	28,3	25,2	22,5	20,0
$\delta E$ (MeV)	0	0,6	2,7	5,9	8,6	11,1
$\delta x$ ( en $10^{17}$ at d'O/cm <sup>2</sup> )	0	8	32	68	100	128
$d(\delta x)$ ( en $10^{17}$ at d'O/cm <sup>2</sup> )		7	8	9	11	12

**Tableau 14 :** Résultats obtenus pour la partie oxydation pour la masse 136.  $E_{max}$  est l'énergie au maximum de la gaussienne représentant le spectre énergétique après  $t_{irr}$  d'irradiation.





**Figure 30:** Déplacements des spectres énergétiques en fonction du temps d'irradiation dans la feuille de  $ZrO_x$  pour la masse 136.

Les stœchiométries calculées dans cette expérience sont  $ZrO_{1,6}$  pour la masse 90 et  $ZrO_{1,5}$  pour la masse 136.

La figure 31 représente les deux cinétiques d'oxydation.

Les pentes des courbes représentant les vitesses d'oxydation du zirconium sous irradiation sont déduites de la figure 31 :

$$v_{T(M=90)} = 1,3 \times 10^{17} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}.$$

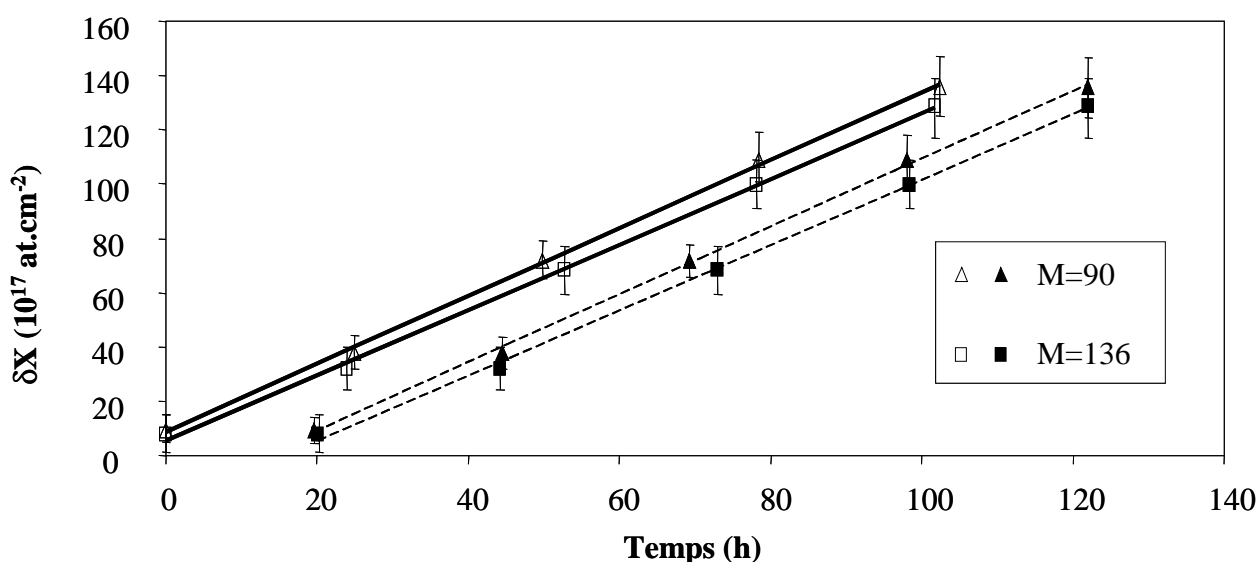
$$v_{T(M=136)} = 1,2 \times 10^{17} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}.$$

Ces résultats sont en bon accord. Toutefois, contrairement aux expériences préliminaires, les cinétiques d'oxydation ne passent pas par l'origine. La linéarité n'est observée que pour des temps d'irradiation compris entre 20 et 122 h. Deux paramètres peuvent être avancés pour expliquer ce phénomène :

- l'équilibre entre les défauts créés par l'irradiation et la guérison du métal par le recuit de l'échantillon.

- l'équilibre thermique de la feuille n'est pas atteint. Le tableau 12 dans la partie IV-1 montre que la température en début d'irradiation est de  $347^\circ\text{C}$ . Il y a environ  $130^\circ\text{C}$  d'écart entre cette température et la température moyenne de la phase d'oxydation du zirconium. La vitesse d'oxydation à  $347^\circ\text{C}$  devrait être bien inférieure à celle obtenue à  $480^\circ\text{C}$ . Les vitesses d'oxydation sont donc différentes, ce qui pourrait expliquer pourquoi les cinétiques d'oxydation ne passent pas par l'origine.

Pour la suite de l'étude, l'origine de l'oxydation sera prise comme étant le temps où l'équilibre est atteint, soit 19,6 heures pour  $M = 90$  et 20,2 heures pour  $M = 136$  comme le montre la figure 31.



**Figure 31** : Cinétiques d'oxydation du zirconium sous irradiation, sous  $5 \times 10^{-3}$  Pa à la température de  $480^\circ\text{C}$ . Les courbes en pointillés représentent les cinétiques avant le changement d'origine des temps, les courbes en traits pleins représentent les cinétiques après changement d'origine des temps.

#### *.IV.3. Etude de la diffusion de l'uranium dans la zircone en conditions réacteur*

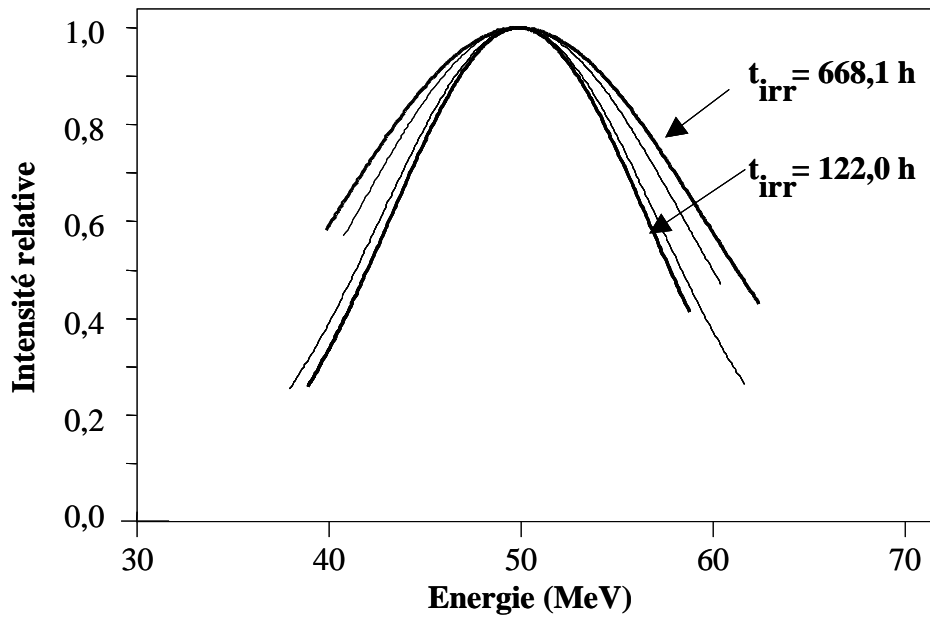
L'élargissement des spectres énergétiques est observé après 122 heures d'irradiation, sur la masse 90 comme sur la masse 136 comme le montrent les tableaux 15 et 16, ainsi que les figures 32 et 33.

Mesure	6	7	8	9
$t_{\text{irr}}(\text{h})$	122,0	139,1	501,2	668,1
Ecart-type (MeV)	7,1	7,2	9,8	10,2

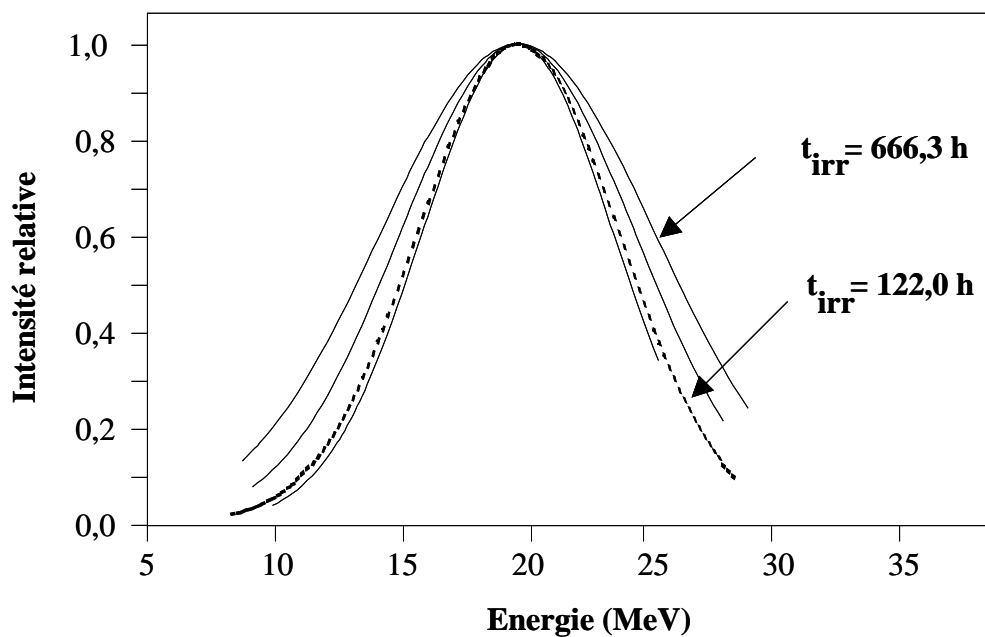
**Tableau 15** : Cas de la masse 90 : Evolution de l'écart type des spectres énergétiques en fonction du temps d'irradiation.

Mesure	6	7	8	9
$t_{\text{irr}}(\text{h})$	122,0	139,2	501,8	666,3
Ecart-type (MeV)	4,0	3,8	4,7	5,4

**Tableau 16** : Cas de la masse 136 : Evolution de l'écart type des spectres énergétiques en fonction du temps d'irradiation.



**Figure 32 :** Evolution des spectres énergétiques en fonction du temps d'irradiation pour la masse 90.

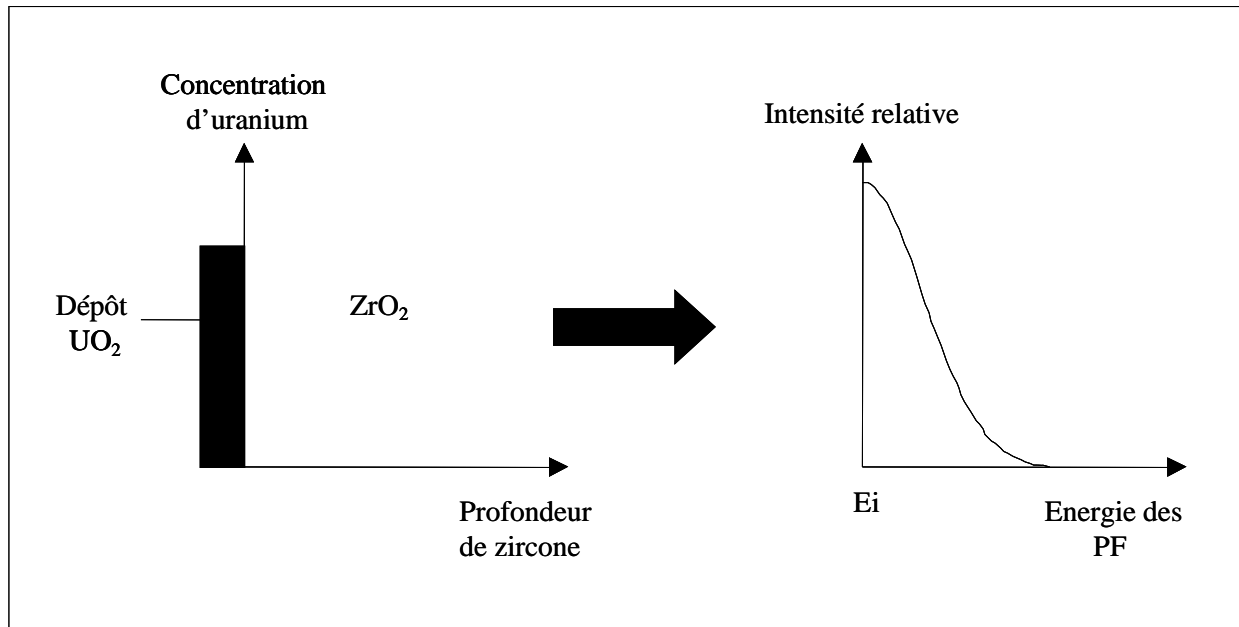


**Figure 33:** Evolution des spectres énergétiques en fonction du temps d'irradiation pour la masse 136.

La détermination du coefficient de diffusion apparent d'un atome dans une matrice nécessite que celle-ci n'évolue pas chimiquement et cristallographiquement. C'est pour cela que l'origine de la diffusion de l'uranium a été choisie au moment où la feuille de zirconium est totalement oxydée pour un temps de 122,0 h et des énergies  $E_i$  au maximum de 51 MeV pour  $A=90$  et 20 MeV pour  $A=136$ .

L'écart type du spectre énergétique après 122,0 h d'irradiation est de 7,1 MeV pour la masse 90. Après 546 h de diffusion, l'écart type de la distribution est égal à 10,2 MeV. Pour la masse

136, l'écart type du spectre après 122 h d'irradiation est de 4,0 MeV. En fin d'expérience, il est égal à 5,4 MeV. Afin d'extraire le coefficient de diffusion apparent de l'uranium dans la zirconite à 480°C, nous avons simulé l'évolution des spectres énergétiques du produit de fission des masses 90 et 136. Dans le modèle que nous avons développé, la cible d' $\text{UO}_2$  est assimilée à une couche mince ayant une concentration d'uranium constante  $C_0$  de 1/3 (car il y a un atome d'uranium pour trois atomes dans  $\text{UO}_2$ ). La réponse énergétique initiale est le spectre énergétique obtenu pour 122 heures d'irradiation (figure 34).



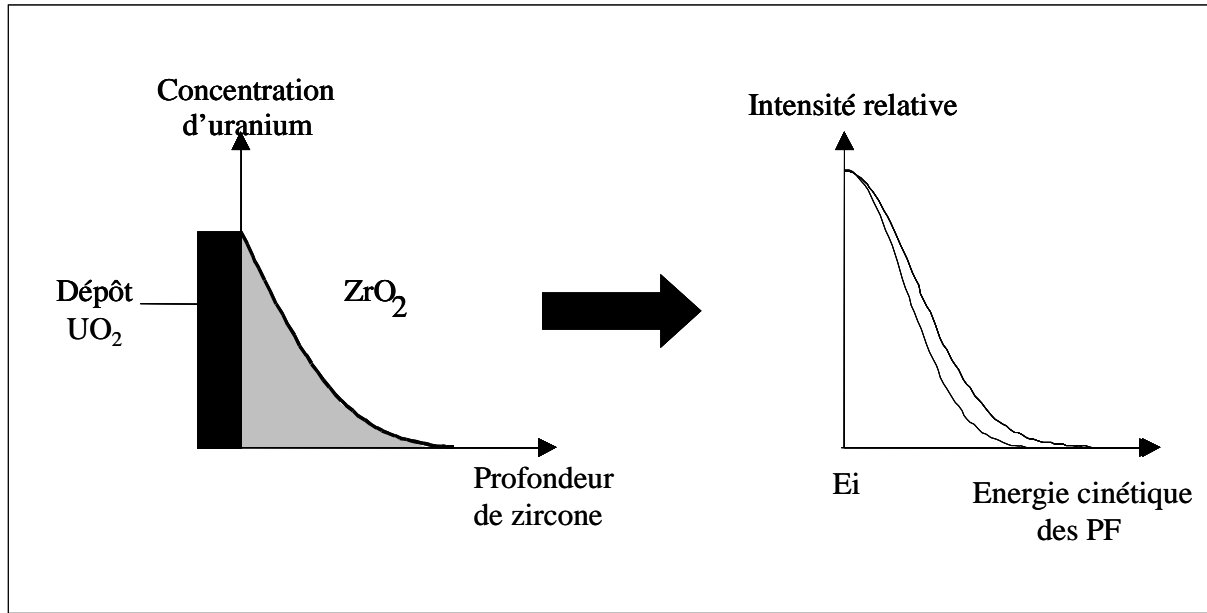
**Figure 34:** Représentation schématique de la réponse énergétique correspondant à la cible d' $\text{UO}_2$ .

L'élargissement du spectre énergétique initial est lié à la diffusion de l'uranium dans la zirconite. Les produits de fission résultant sont détectés de ce fait à des énergies plus grandes (figure 35).

Du fait de l'existence d'un gradient de concentration entre le dépôt et la feuille de zirconium, la diffusion est supposée suivre la deuxième loi de Fick [29] :

$$D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \text{ pour } x \in [0; \infty[ \text{ et } t \geq 0 \quad (8)$$

dans laquelle  $C=C(x, t)$  représente la distribution en concentration sur l'épaisseur  $x$  de l'élément étudié pour un temps  $t$  et  $D$  le coefficient de diffusion.



**Figure 35:** Représentation schématique de la réponse énergétique correspondant au dépôt d' $\text{UO}_2$  ayant diffusé dans la zircone.

La résolution de l'équation (8) dépend des conditions aux limites de ces mesures. Elles sont:

- Si  $x > 0$  (dans la zircone),  $C = C(x, t)$ .
- Si  $x \leq 0$ ,  $C(0, t) = C_0 = 1/3$ .
- A  $x = \infty$ ,  $C(\infty, t) = 0$ .
- A  $t = 0$ ,  $C(x, 0) = 0$ .

La résolution analytique conduit alors au résultat exprimé par:

$$C(x, t) = C_0 \cdot \text{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (9)$$

avec  $x$ : profondeur de diffusion en cm.

$D$ : coefficient de diffusion apparent de l'uranium dans la zircone en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  qui est la grandeur recherchée.

$t$ : Durée de l'irradiation en s.

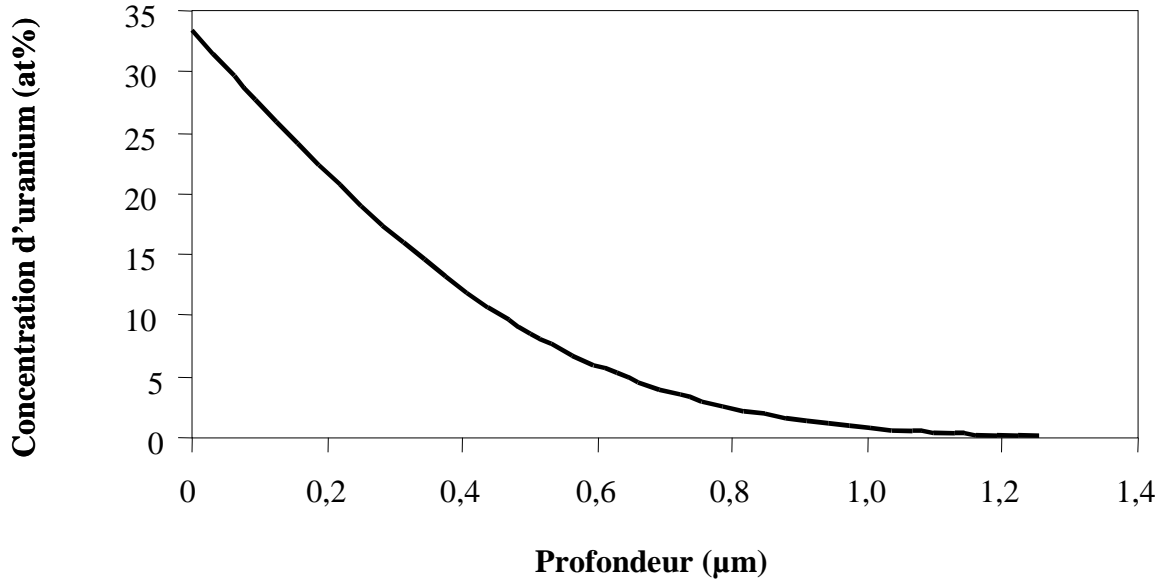
et où  $\text{erfc}$  est le complément de la fonction erreur :

$$\text{erfc } z = 1 - \text{erf } z \quad (10)$$

$\text{erf}$  étant la fonction erreur ou intégrale de gauss définie par:

$$\text{erf } z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du \quad (11)$$

Pour un temps d'irradiation donné, une valeur du coefficient de diffusion apparent est supposée à partir de laquelle, en accord avec l'équation (9), un spectre de diffusion de l'uranium est calculé. Un exemple de spectre est donné sur la figure 36 en considérant un coefficient de diffusion de  $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figure 36 :** Exemple de spectre de diffusion de l'uranium dans  $\text{ZrO}_2$  pour  $D = 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et pour 668 h d'irradiation.

Le spectre ainsi calculé est discrétisé en épaisseurs  $\Delta x$  pour lesquelles la concentration est supposée constante. Chaque pas correspond à un spectre énergétique gaussien défini par :

- un écart-type  $\sigma$  égal à l'écart type de la distribution initiale. En effet, la dispersion énergétique des produits de fission traversant la feuille de zircon est supposée ne pas varier car l'épaisseur traversée est faible.
- une amplitude  $A$  proportionnelle à  $C(x,t)$ .
- une énergie au maximum égale  $(E_i + \epsilon)$ . La profondeur de diffusion de l'uranium  $x$  permet de calculer l'énergie du maximum de la gaussienne en prenant en compte le raccourcissement du trajet des produits de fission dans la zircone. Si les pouvoirs d'arrêt de la zircone pour les masses 90 à 101 MeV et pour les masses 136 à 69 MeV (énergie moyenne d'émission des produits de fission de masse 90 calculé dans le chapitre I) sont  $dE/dx$ , le gain énergétique  $\epsilon$  est alors:

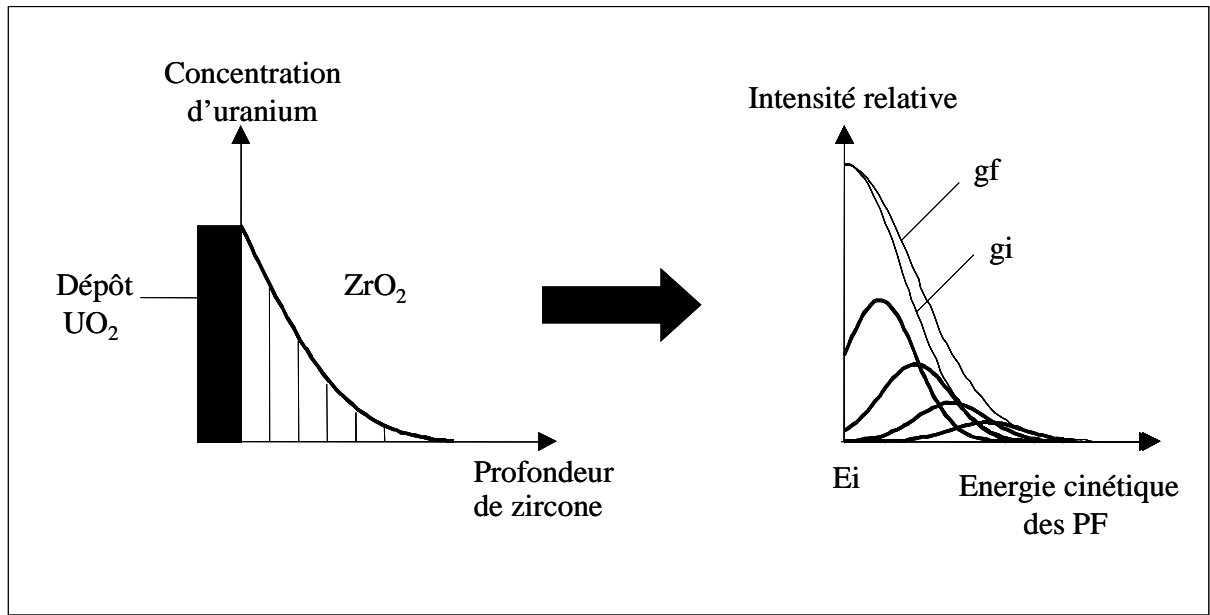
$$\epsilon = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{A, Z, E \text{ MeV}} \cdot X \quad (12)$$

- avec :
- $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{A=90, Z=40, 101 \text{ MeV}} = 29,7 \text{ MeV}/(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}) = 1,66 \times 10^4 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$
  - $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{A=136, Z=56, 69 \text{ MeV}} = 28,8 \text{ MeV}/(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}) = 1,64 \times 10^4 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$

Toutes les gaussiennes ainsi obtenues sont ajoutées au spectre initial afin de simuler l'élargissement de ce dernier suivant l'équation (13). Cette démarche est illustrée par la figure 37.

$$g_f = g_i + \sum_{j=1}^n C_o \cdot \text{erfc}\left(\frac{j \cdot \Delta x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(E - (E_i + \epsilon))^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (13)$$

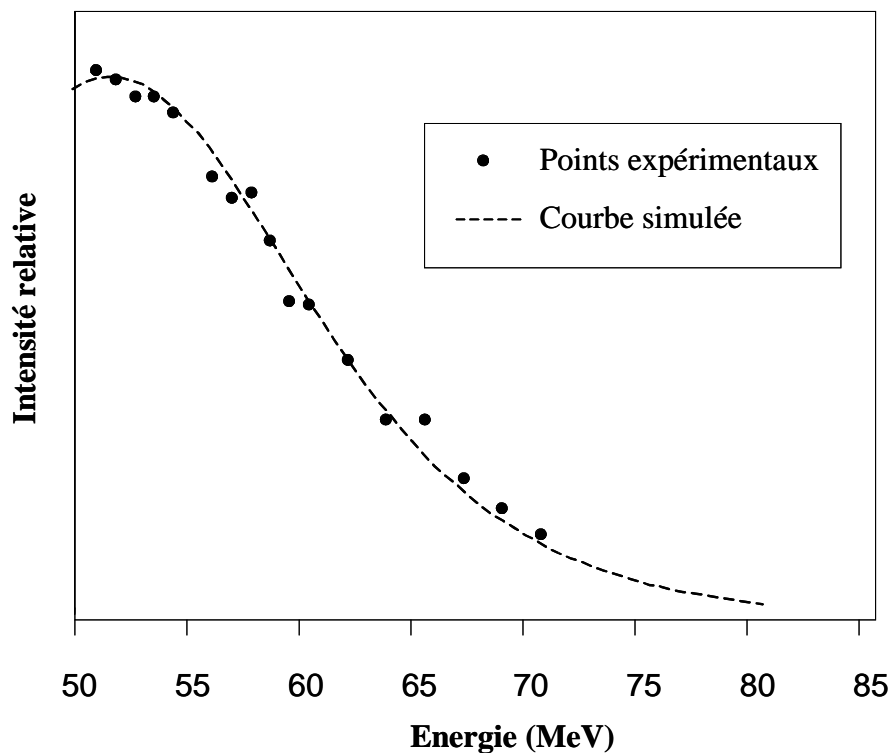
avec:  $g_i$ : Spectre énergétique initial des PF de masse 90 ou 136.  
 $g_f$ : Spectre énergétique final des PF de masse 90 ou 136.  
 $n$ : nombre total des gaussiennes utilisées.  
 $E$ : Energie cinétique des PF de masse 90 ou 136.



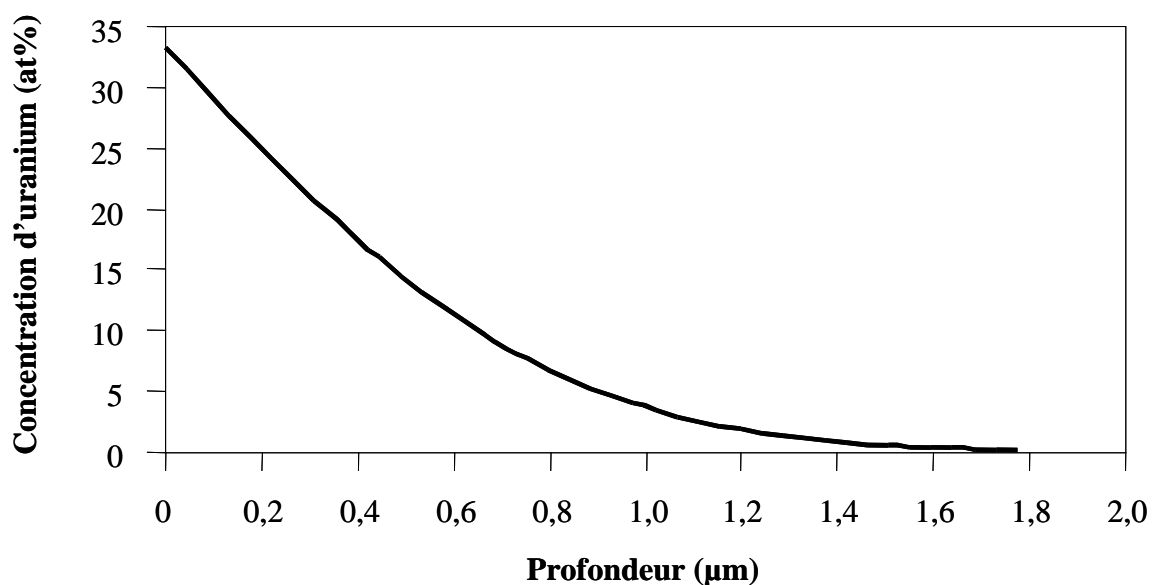
**Figure 37:** Représentation schématique de la simulation de l'élargissement des spectres énergétiques des produits de fission.

Le coefficient de diffusion est le seul facteur variable. Il est ensuite ajusté jusqu'à ce que le spectre simulé soit superposable au spectre énergétique final  $g_f$ . Le coefficient de diffusion apparent de l'uranium dans la zircone est alors extrait. La figure 38 montre un exemple de simulation pour la masse 90 et après 668 heures d'irradiation.

Le profil de diffusion de l'uranium dans la zircone en conditions réacteur après 668 h d'irradiation est obtenu à partir de la valeur de  $D$  déduite du modèle. Ce profil est représenté sur la figure 39.



**Figure 38:** Résultats de la simulation dans le cas de la masse 90 et pour 668,1 heures d'irradiation de diffusion.



**Figure 39:** Profil de diffusion de l'uranium dans la zirconie en condition réacteur, à 480°C et après 668,3 h d'irradiation avec  $D = 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les résultats obtenus pour les simulations sont donnés dans le tableaux 17 pour la masse 90 et dans le tableau 18 pour la masse 136.

$t_{\text{irr}} \text{ (h)}$	122,0	139,1	501,2	668,1
------------------------------	-------	-------	-------	-------



Ecart type (MeV)	7,1	7,1	9,8	10,2
D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	X	Elargissement trop faible	9,5x10 <sup>-16</sup>	10 <sup>-15</sup>

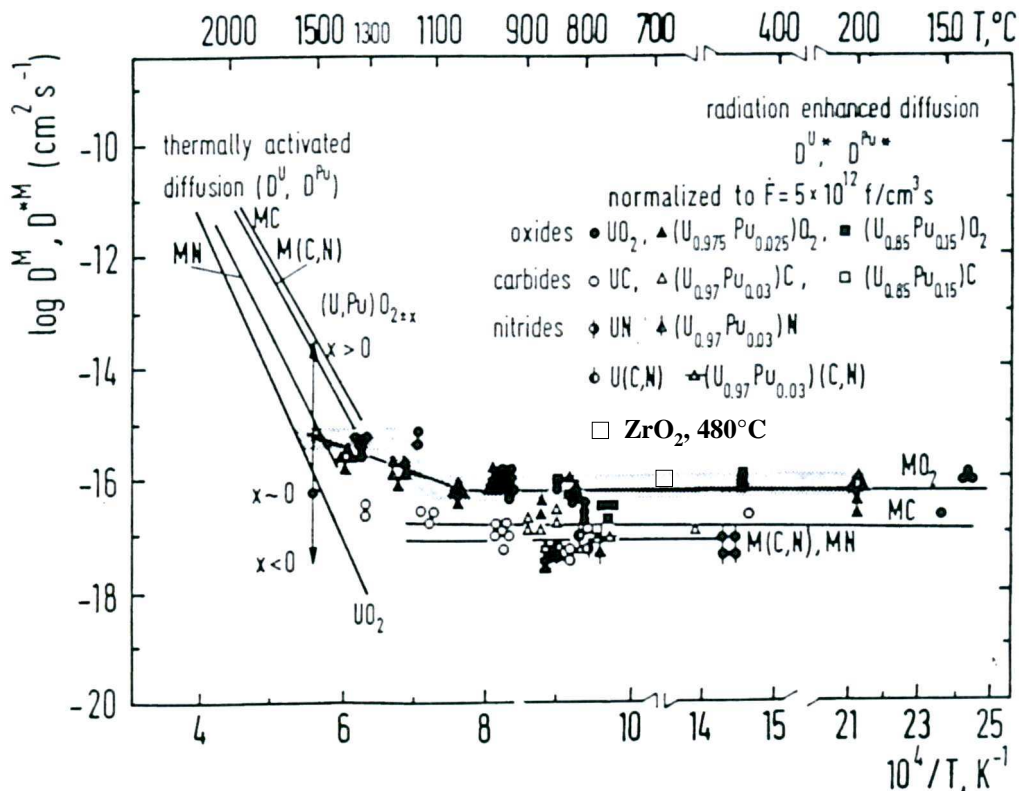
**Tableau 17 :** *Cas de la masse 90 : résultats des simulations de la diffusion de l'uranium dans la zircone.*

t <sub>irr</sub> (h)	122,0	139,2	501,8	666,3
Ecart type (MeV)	4,0	3,8	4,7	5,4
D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	X	Pas d'élargissement	9,0x10 <sup>-16</sup>	8,5x10 <sup>-16</sup>

**Tableau 18 :** *Cas de la masse 136 : résultats des simulations de la diffusion de l'uranium dans la zircone.*

Les valeurs de D obtenus à partir des masses 90 et 136 sont en bon accord. En conclusion, étant données la précision sur les mesures et la simulation, le coefficient de diffusion apparent D moyen de l'uranium dans la zircone en conditions réacteur et à 480°C est **10<sup>-15</sup> ± 0,1 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>**.

Nous avons comparé nos résultats avec les valeurs obtenues par Hj. Matzke [30, 31, 32] concernant l'autodiffusion de l'uranium dans UO<sub>2</sub>. Ses conditions expérimentales sont proches des nôtres puisque ces auteurs suivent le comportement en conditions réacteurs de couches minces de <sup>233</sup>UO<sub>2</sub> déposées sur un monocristal de UO<sub>2</sub> de 1 mm d'épaisseur. Ils ont montré que pour des températures inférieures à 1000°C, le coefficient de diffusion sous irradiation D\* est athermique (voir annexe 2 : Théorie de la diffusion sous irradiation) et proportionnel au taux de fission f (nombre de fissions par unité de volume et de temps). Ces valeurs ont été normalisées à un taux de fission de 5x10<sup>12</sup> fissions.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> ce qui permet de déduire un coefficient D\* de U dans UO<sub>2</sub> de 7x10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (voir figure 40) [32]. Afin de poursuivre cette comparaison, nous avons estimé le flux de produits de fission, F, atteignant le traceur <sup>233</sup>U. F est corrélé au taux de fission par la relation :  $F = 2.f. \delta$  [33] où  $\delta$  est le parcours moyen des produits de fission dans UO<sub>2</sub> ( $\delta = 8 \mu\text{m}$ ) et le facteur 2 provient des 2 produits de fission émis par fission. Ainsi, le D\* de 7x10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> correspond à un flux de 8x10<sup>9</sup> PF.cm<sup>-2</sup> .s<sup>-1</sup>. Finalement, si l'on admet que, dans notre expérience, le coefficient de diffusion sous irradiation (10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) est proportionnel au flux de PF, alors cette valeur de D normalisée au flux de 8x10<sup>9</sup> PF.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> est égale à 8x10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (voir figure 40). Les comportements similaires de UO<sub>2</sub> et de ZrO<sub>2</sub> vis à vis de l'uranium peuvent s'expliquer par des conductivités thermiques proches et par des changements de phases induits par bombardement avec des ions lourds également voisins [34].



**Figure 40** [32]: Diffusion assistée par dépôt d'énergie de l'uranium ou du plutonium dans  $\text{UO}_2$ ,  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ ,  $\text{U}(\text{C}, \text{N})$ ,  $\text{UN}$ ,  $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}$ ,  $(\text{U}, \text{Pu})(\text{C}, \text{N})$  et  $(\text{U}, \text{Pu})\text{N}$ . Notre valeur de  $D$  dans  $\text{ZrO}_2$  a été ajoutée.

## .VBilan des résultats

Les expériences à l'ILL en conditions réacteur ont été effectuées avec :

- une cible formée d'une feuille de zirconium de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur et du dépôt d' $\text{UO}_2$  de  $300 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$ .
- une température de  $480^\circ\text{C}$  mesurée à l'aide d'un pyromètre optique.
- une pression de  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ .
- un flux de neutrons thermiques de  $5 \times 10^{14} \text{ neutrons}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .
- un flux de produits de fission de  $10^{11} \text{ PF}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

L'étude de l'évolution des spectres énergétiques des produits de fission de masse 90 et 136 a montré deux phases successives : l'oxydation de la feuille de zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone précédemment formée.

- Phase d'oxydation du zirconium : Les données obtenues sur cette phase ont permis de tracer les cinétiques d'oxydation du zirconium en conditions réacteur avec les masses 90 et 136. Les résultats montrent un régime d'oxydation quasi-linéaire.

Le tableau 19 synthétise les différentes valeurs de vitesses d'oxydation trouvées :

Masse du PF	Température (°C)	$v_T$ ( $10^{17}$ at O.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )
90	480°C	1,3
136	480°C	1,2

**Tableau 19** : Bilan des différentes vitesses d'oxydation obtenues.

Les deux vitesses d'oxydation trouvées sont en bon accord et conduisent à une vitesse d'oxydation moyenne de  $1,2 \times 10^{17}$  at O.cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.

Il est à noter que, n'ayant pas la possibilité d'analyser à posteriori les cibles, une ambiguïté sur la nature cristallographique de l'oxyde formé demeure.

Ces expériences ont été réalisées sous de fortes irradiations :  $\beta$ ,  $\gamma$ , neutrons et produits de fission. Les neutrons étant thermiques, ils ne produisent que peu de dommages dans le matériau. De plus, on peut considérer que les défauts d'irradiation créés par les  $\beta$  et les  $\gamma$  sont négligeables par rapport à ceux créés par les produits de fission.

Fort de ces données et afin de mettre en évidence l'influence des défauts créés par les irradiations sur l'oxydation du zirconium, nous avons réalisé par la suite deux types d'expériences :

- des mesures de cinétiques d'oxydation thermique à l'IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon).
- des mesures de cinétiques d'oxydation sous une irradiation simulant des produits de fission au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds).

Ces expériences font l'objet du chapitre III.

• Phase de diffusion de l'uranium dans la zircone: Grâce à une simulation basée sur la deuxième loi de Fick, le coefficient de diffusion de l'uranium dans la zircone à 480°C en conditions réacteur a été déterminé. Sa valeur est égale à  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Il nous est apparu nécessaire de déterminer les coefficients de diffusion thermique de l'uranium dans le zirconium et la zircone afin de pouvoir faire la part des mécanismes thermique et sous irradiation de la diffusion en conditions réacteur. Cet aspect sera développé dans le chapitre IV.

# Chapitre III : Etude de l'effet des défauts d'irradiation sur l'oxydation du zirconium

Cette partie concerne les études menées afin de comprendre l'effet des défauts créés par les irradiations sur l'oxydation du zirconium, et plus particulièrement l'irradiation de produits de fission. Pour cela, il est nécessaire de comparer l'oxydation thermique avec l'oxydation sous irradiation d'ions lourds représentatifs des produits de fission. Les expériences d'oxydation thermique ont été effectuées à l'IPNL, alors que les expériences d'oxydation sous irradiation ont été effectuées au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), sur la voie basse énergie IRRSUD (IRRadiation SUD) en collaboration avec E. Balanzat du CIRIL (Centre Interdisciplinaire de Recherche avec les Ions Lasers).

Ce chapitre présente tout d'abord les données bibliographiques puis les résultats que nous avons obtenus concernant l'oxydation thermique et sous irradiation. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, les deux types d'oxydation seront comparés.

## .IDonnées bibliographiques sur l'oxydation thermique du zirconium

### *.1.1.Les différentes formes allotropiques de la zircone*

Le diagramme de phase zirconium-oxygène (figure 41) révèle l'existence d'un grand domaine de solution solide de l'oxygène dans le zirconium  $\alpha$ . La solubilité maximale de l'oxygène dans cette phase est de l'ordre de 29 % atomique soit 7% massique. L'oxygène élève à la fois la température de fusion et la température de transformation du zirconium.

Le seul oxyde de zirconium stable est la zircone de stœchiométrie  $ZrO_2$ . La zircone existe sous les formes allotropiques suivantes :

- **la zircone  $\alpha$**  : elle possède une structure monoclinique dont les paramètres de maille sont les suivants :

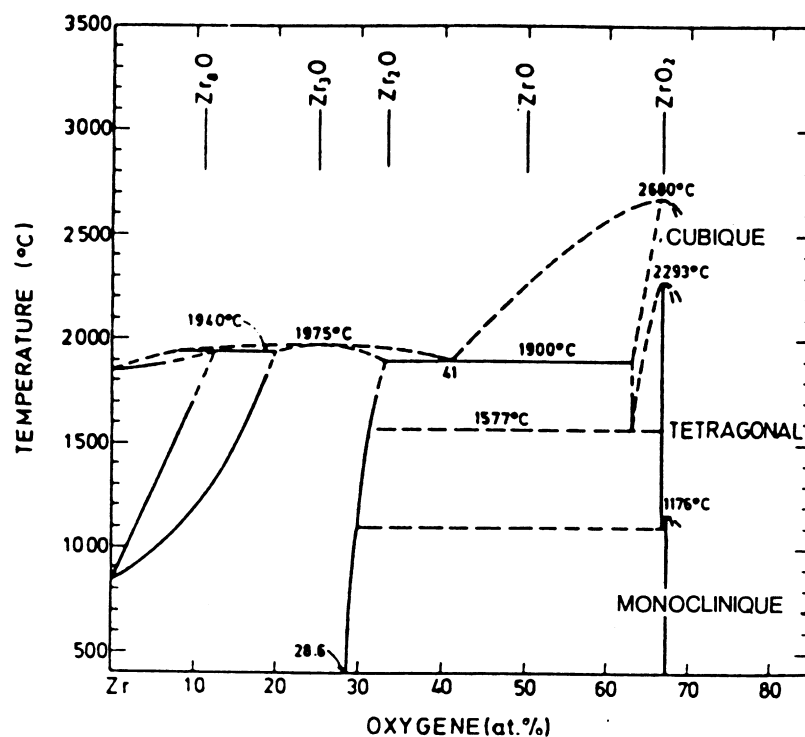
$a = 0,51477 \text{ nm}$  ,  $b = 0,52030 \text{ nm}$ ,  $c = 0,53156 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 99^\circ 23'$ .

- **la zircone  $\beta$**  : elle possède une structure quadratique (ou tetragonal en anglais) dont les paramètres de maille sont les suivants :

$a = b = 0,512 \text{ nm}$ ,  $c = 0,525 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

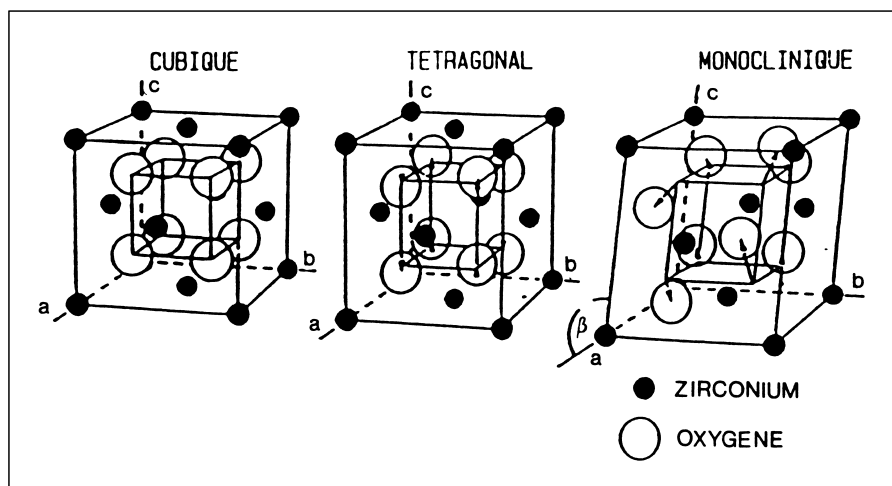
- **la zircone  $\gamma$**  : elle possède une structure cubique dont les paramètres de maille sont les suivants :

$a = b = c = 0,509 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .



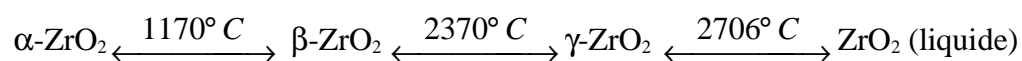
**Figure 41 [35] :** *Diagramme de phase zirconium-oxygène.*

Les différentes mailles cristallines de la zircone sont schématisées sur la figure 42.



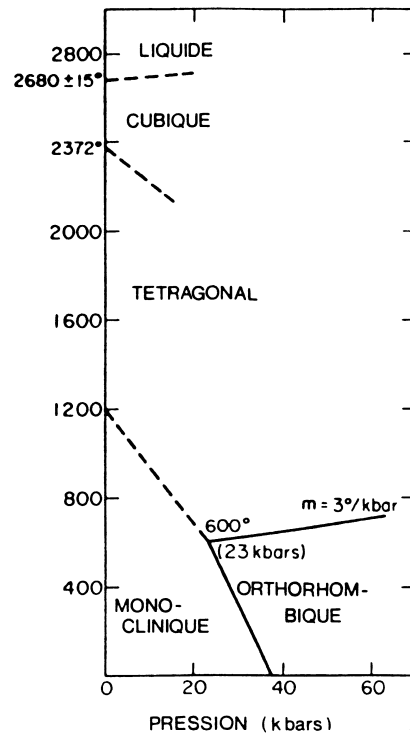
**Figure 42 [36] :** *Représentation des différentes mailles élémentaires des phases de  $ZrO_2$*

Dans des conditions normales de pression, les différentes variétés allotropiques de la zircone sont stables dans les domaines de températures suivants :



La phase cubique a une structure atomique de type fluorine (Cubique Face Centrée, cfc). Les structures quadratiques et monocliniques ne sont que des déformations de la structure cfc, l'espèce monoclinique présentant la plus forte déformation. On peut signaler que le changement de structure de la phase quadratique à la phase monoclinique s'accompagne d'une augmentation de volume de l'ordre de 3,25%.

Le diagramme température-pression est représenté figure 43. On remarque l'existence d'une forme orthorhombique ( $a=0,33280$  nm ;  $b=0,5565$  nm,  $c=0,6503$  nm et  $\alpha=\beta=\gamma = 90^\circ$ ) à de hautes pressions.

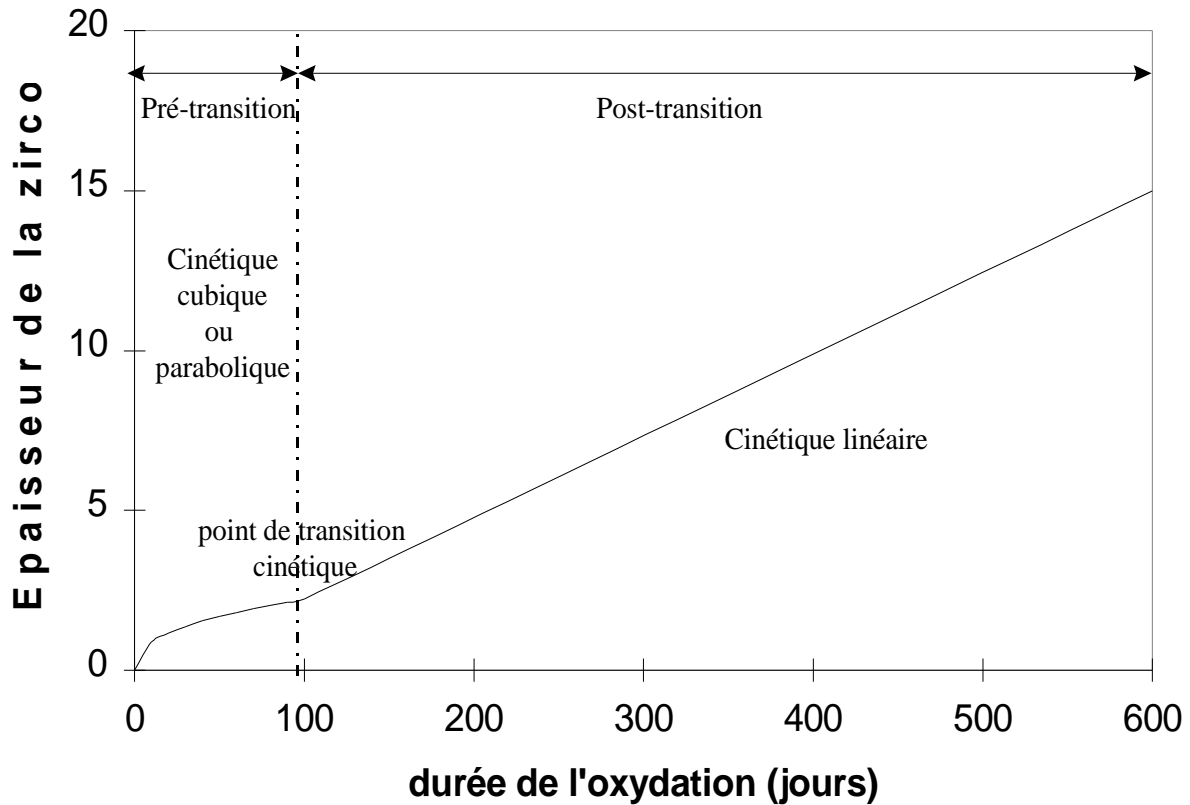


**Figure 43 [35] :** *Diagramme pression température pour la zirconite*

### *.1.2. Cinétique d'oxydation et interprétation classique*

La cinétique d'oxydation du zirconium présente deux régimes séparés par une transition. Avant la transition cinétique, en stade pré-transitoire, le régime est parabolique puis cubique, alors qu'en stade post-transitoire le régime est linéaire. La figure 44 présente un exemple de cinétique d'oxydation obtenue avec du Zircaloy-4.

Lors de la première étape, une couche mince d'oxyde se développe. Cet oxyde est dense et protecteur. Au point de transition, le processus d'oxydation s'accélère ce qui est associé à une dégradation du caractère protecteur de la couche d'oxyde. Lors de la phase post-transitoire, la couche de zirconite est alors poreuse. Revenons plus en détails sur ces différentes étapes.



**Figure 44 [37] :** Exemple de cinétique d'oxydation classique du zircaloy-4 par l'oxygène, l'eau ou la vapeur d'eau.

#### .I.2.1.Etape pré-transitoire

Cette première étape est associée à un régime de diffusion de l'espèce oxydante ( $O^{2-}$  ou  $OH^-$ ) à travers la couche d'oxyde dense de  $ZrO_2$  en formation [38]. Cette diffusion s'effectue principalement par les joints de grains [39, 40].

Différents auteurs donnent l'expression de la cinétique d'oxydation suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = K.t \text{ ou } (e)^n = K.t \quad (14)$$

- avec :
- $\Delta m$  : gain de masse.
  - $S$  : surface de l'échantillon.
  - $K$  : constante cinétique.
  - $t$  : temps d'oxydation
  - $e$  : épaisseur de l'oxyde formé.

Dans le cas d'un processus de diffusion pure, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique ( $n = 2$ ). L'exploitation des épaisseurs d'oxyde conduit à des lois cinétiques où l'exposant  $n$  est supérieur à 2. En effet,  $n$  se rapproche de 3 (loi cubique) décrivant bien les résultats

expérimentaux, mais possédant peu de sens physique [41, 42]. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer cette différence :

- l'augmentation des contraintes de compression lors de la croissance de l'oxyde entraînant une expansion volumique significative. En effet, le rapport entre le volume d'oxyde formé et celui du métal consommé (appelé rapport de Pilling et Bedworth) a une valeur de 1,56 [43]. La forte augmentation de volume qui en résulte induit des contraintes de compression très importantes dans l'oxyde. Si l'oxyde est libre de se dilater dans la direction perpendiculaire à l'interface Zr/ZrO<sub>2</sub>, il n'en est pas de même dans les directions parallèles. Ainsi, suivant ces directions, il existe des contraintes de compression dans l'oxyde, qui peuvent atteindre 1 à 2 GPa. L'intensité des contraintes augmente avec l'épaisseur d'oxyde et est maximale à la transition cinétique [44, 45]. Les contraintes présentes dans l'oxyde influenceraient le transport des lacunes dans la matrice. La diffusion de l'espèce oxydante étant de type lacunaire, la diffusion de l'oxygène serait donc limitée [46].

- la raréfaction des chemins de diffusion justifie la diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène par une diminution de la fraction des joints de grains. Effet, lors de l'oxydation, la taille des grains augmente lorsque l'on se rapproche de l'interface métal/oxyde [47]. La diffusion de l'oxygène s'effectuant préférentiellement aux joints de grains, il s'ensuit une diminution de la valeur du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène [48].

Le point commun de ces deux approches est qu'elles considèrent la diffusion de l'oxygène dans la couche de zirconium déjà oxydé comme étant le phénomène limitant unique de cette première étape.

### .I.2.2.La transition cinétique

Lorsque l'épaisseur d'oxyde atteint 2 à 3  $\mu\text{m}$ , la cinétique d'oxydation s'accélère brutalement et suit alors un régime quasi-linéaire. La transition est associée à une dégradation du caractère protecteur de la couche d'oxyde. L'origine de cette transition est mal connue mais quelques approches ont pu être proposées :

- à la transition cinétique, l'oxyde se rompt mécaniquement formant des fissures près de l'interface métal/oxyde. Celles-ci sont parallèles à la surface corrodée et sont connectées à la surface par un réseau de fissures transversales. La couche d'oxyde perd sa cohésion permettant une diffusion rapide des espèces oxydantes vers le métal [49].

- en dessous 1170°C, seule la phase monoclinique est stable. Comme les expériences effectuées sur la cinétique d'oxydation du zirconium sont réalisées à une température plus faible, seule la zircone monoclinique devrait être observée. En réalité, durant l'étape post-transitoire, de la zircone sous forme quadratique a été observée. Or, au-delà d'une épaisseur d'oxyde proche de 2  $\mu\text{m}$ , les contraintes de compression ne sont plus assez importantes pour continuer à stabiliser la zircone quadratique qui se transforme alors en zircone monoclinique [50]. Cette transformation se produit en surface, et le front se déplace vers l'interface interne. La différence de volume entre les zircons quadratique et monoclinique conduit à des microfissures provoquant une augmentation du coefficient de diffusion de l'espèce oxydante.



- la naissance d'un réseau de petits pores (1 à 5 nm) pourrait être à l'origine de la transition cinétique [39]. Ces pores sont supposés être engendrés par un processus de recristallisation de l'oxyde. La transformation polymorphique quadratique/monoclinique pourrait générer la formation de ces pores [51]. De plus, ce processus de recristallisation favoriserait la formation d'une structure colonnaire facilitant la diffusion de l'espèce oxydante dans le zirconium oxydé [44].

Toutefois, les trois hypothèses concordent sur le fait que le phénomène de transition cinétique est lié à une perte de cohésion de la couche d'oxyde déjà formée au cours de l'étape pré-transitoire.

### .I.2.3. Etape post-transitoire

Plusieurs hypothèses, étroitement liées à l'interprétation de la transition cinétique, sont proposées pour traduire la linéarité de la cinétique obtenue dans cette étape :

- le premier mécanisme est lié à une transition cinétique due à la rupture mécanique de la couche d'oxyde à l'interface métal-oxyde. Cette hypothèse découle de l'observation fréquente de plusieurs transitions cinétiques successives associées à la formation de sous-couches d'oxyde d'épaisseurs comparables. L'oxyde croît par diffusion de l'oxygène par les joints de grains. Les contraintes de compression augmentent en « contractant » les joints de grains. Lorsque ces contraintes sont trop importantes, il y a formation de fissures. La relaxation des contraintes dans la couche de zircone produit une « réouverture » des joints de grains donc une augmentation de la vitesse d'oxydation. Le processus se répète alors de manière cyclique [52]. La cinétique d'oxydation peut être considérée comme une succession de lois paraboliques qui s'estompent quand le temps d'oxydation est très grand. Le déphasage progressif des régimes pré-transitoire conduit ainsi à un aspect linéaire moyen de la cinétique. Dans cette hypothèse, la connaissance de la cinétique de croissance du stade pré-transitoire suffirait à déterminer la cinétique d'oxydation globale [53].

- si la transition cinétique est due à la transformation polymorphique quadratique-monoclinique de la zircone ou à la formation de pores, un autre mécanisme a été présenté par Dollins et al. [54]. Un équilibre se crée entre la formation d'un oxyde protecteur à l'interface métal-oxyde et sa dégradation par transformation polymorphique et/ou par percolation des porosités. Dans ce cas, l'oxyde peut être divisé en deux sous-couches distinctes. A l'interface métal-oxyde, la zircone est dense et contrôle la diffusion de l'espèce oxydante. A l'interface externe, l'oxyde est poreux laissant pénétrer facilement l'oxydant.

## **.II Etude expérimentale de l'oxydation thermique du zirconium**

Les cinétiques d'oxydation thermique ont été effectuées aux températures de 350, 400, 450 et 480°C et à la pression de  $5 \times 10^{-3}$  Pa, et ce dans l'optique de pouvoir être représentatif des conditions de température et de pression de la voie PN1 à l'ILL.

### *.II.1. Méthode expérimentale*

Nous allons maintenant décrire chaque étape de l'obtention des cinétiques : préparation des échantillons (polissage), recuit sous vide secondaire et mesure de l'épaisseur d'oxyde formé par rétrodiffusion coulombienne d'ions (RBS).

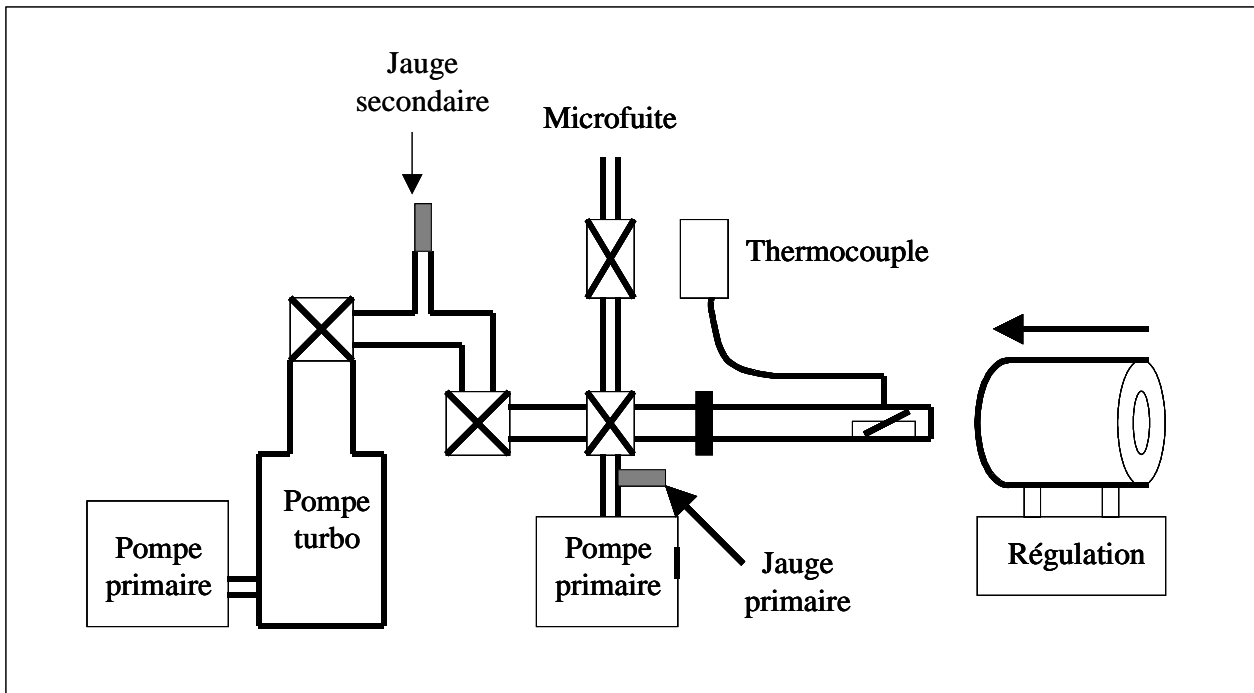
#### *.II.1.1. Préparation des échantillons*

Le polissage des échantillons est l'étape indispensable à toute étude de caractérisation de surface. L'obtention de manière reproductible d'une surface plane et de faible rugosité est destinée à définir de manière précise la surface de l'échantillon et à éliminer l'influence de la rugosité.

Des échantillons de zirconium de 1 cm<sup>2</sup> sont découpés avec un massicot. Le polissage est effectué en plusieurs étapes. Tout d'abord, les échantillons sont dégauchis grossièrement avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante : 800, 1000 et 1200 (norme définie par la société Presi). Ensuite, des feutres utilisés avec des pâtes abrasives diamantées (9, 6 et 3 µm) permettent d'affiner le polissage. Un poli miroir est obtenu. Entre chaque étape du polissage, les échantillons sont nettoyés dans un bain à ultrasons.

#### *.II.1.2. Recuits sous vide secondaire*

Ces recuits ont été effectués dans un four tubulaire, entre 350 et 480°C (voir figure 45). La température du four est contrôlée par un thermocouple. L'échantillon est placé dans une nacelle et introduit dans le tube. Ces deux éléments sont en acier inoxydable. L'ensemble est mis en pompage jusqu'à atteindre une pression de l'ordre de  $5 \times 10^{-5}$  Pa. Le four est ensuite mis en place. Lorsque la température désirée est atteinte, la microfuite est ouverte afin de fixer la pression de l'ensemble à  $5 \times 10^{-3}$  Pa: le recuit commence. En fin de recuit, le tube est refroidi par un ventilateur jusqu'à la température ambiante, avant d'être ouvert pour récupérer l'échantillon.

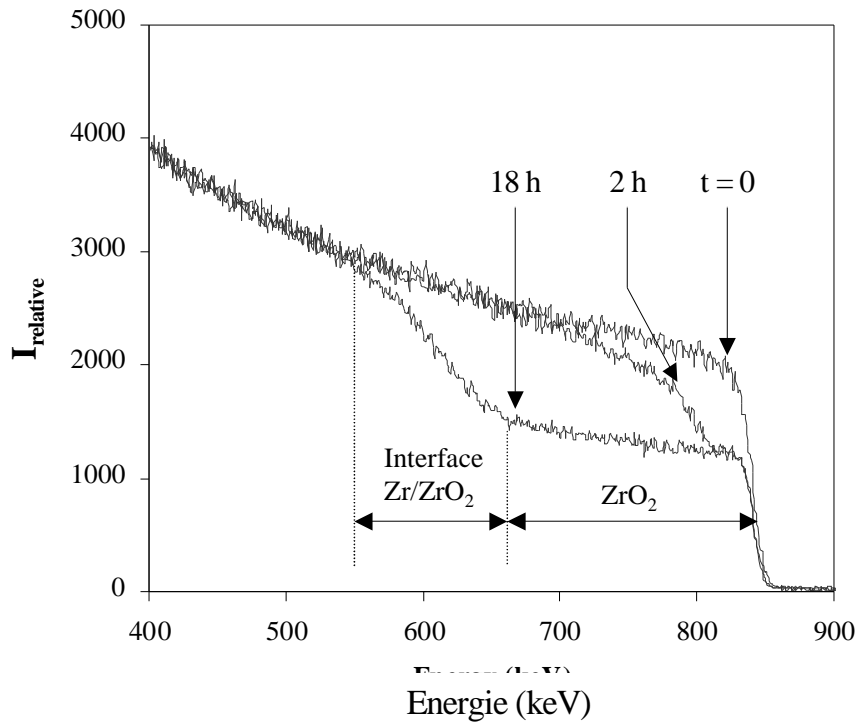


**Figure 45 :** Montage utilisé pour effectuer les recuits sous vide dégradé du zirconium et de la zirconine.

### .II.1.3. Mesure de l'épaisseur d'oxyde formé par la rétrodiffusion élastique coulombienne (RBS)

Les analyses RBS ont été effectuées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (voir annexe 1) avec des  $\alpha$  dont l'énergie varie de 1 à 3 MeV.

A titre d'illustration, la figure 46 représente une comparaison de spectres expérimentaux de zirconium vierge et de zirconium oxydé en surface pendant différents temps de recuit. Sur le spectre de l'échantillon de zirconium vierge, les  $\alpha$  rétrodiffusent sur la surface avec une énergie de 840 keV. Cette énergie correspond au front de montée du zirconium. Au fur et à mesure des recuits, l'intensité relative du signal zirconium diminue du fait de la présence d'atomes d'oxygène. L'interface entre la zircone de surface et le métal en profondeur apparaît clairement sur les spectres. De plus, l'aire comprise entre le spectre effectué à  $t = 0$  et le spectre d'un échantillon recuit est représentative de la quantité d'oxygène rajoutée dans le zirconium.



**Figure 46 :** Spectres RBS ( $E_a = 1 \text{ MeV}$ ) d'un échantillon de Zr non recuit et d'échantillon de Zr recuits à  $400^\circ\text{C}$  pendant 2h et 18h.

## .II.2.Résultats

Le nombre d'atomes d'oxygène ajoutés à la matrice de zirconium a été obtenu pour chaque temps de recuit. Les cinétiques d'oxydation pour les températures de  $350$ ,  $400$ ,  $450$  et  $480^\circ\text{C}$  à  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ont été donc étudiées. Elles sont présentées sur le tableau 20 et sur la figure 47 et sont obtenues à 10 % près (voir annexe 1).

On observe que les cinétiques d'oxydation thermique sont de forme parabolique. La zircone formée est de type pré-transitoire. Une analyse par diffraction X montre que, le pourcentage volumique de la phase quadratique par rapport à la phase monoclinique vaut 20 %.

350 °C	400 °C	450 °C	480 °C
--------	--------	--------	--------

t (h)	Quantité d'oxygène (10 <sup>17</sup> at d'O.cm <sup>-2</sup> )	t (h)	Quantité d'oxygène (10 <sup>17</sup> at d'O.cm <sup>-2</sup> )	t (h)	Quantité d'oxygène (10 <sup>17</sup> at d'O.cm <sup>-2</sup> )	t (h)	Quantité d'oxygène (10 <sup>17</sup> at d'O.cm <sup>-2</sup> )
0	0	0	0	0	0	0	0
2	1,6	2	3,8	2	5,6	2	8,6
4	2,7	4	5,4	4	6,9	4	12,1
7	2,5	6	6,5	7	8,9	7	15
9	2,9	8	6,8	9	9,8	9	17,1
12	2,9	10	7,3	12	10,9	12	18
15	4,5	12	7,2	15	12,0	15	23,2
17	4,9	14	7,2	18	14,3	18	25,4
19	4,9	16	7,4	20	15,0	20	25,6
22	4,9	18	8,6	23	15,8	23	27,5
24	4,8	20	8,7	26	16,5	26	29
27	4,9	22	10	30	20,3	30	32,7
30	4,9	24	10,8	33	21,1	33	34,2
33	4,9	26	11	36	22,2	36	35,8
37	5,6	28	11,4	39	22,6	39	37,2
44	6,3	30	11,9	42	23,3	42	38,6
47	7,1	32	12,5	46	23,7	46	40,2
51	6,8	34	13,4	50	24,8	50	41,2
62	6,8	36	13,5	55	24,4	55	42,1
		38	13,8	64	25,6	64	45,7
		41	13,9				
		45	14,5				
		49	14,8				
		55	15,3				
		59	15,8				
		64	16,3				

**Tableau 20:** *Quantité d'oxygène ajoutée dans le zirconium en fonction du temps et de la température de recuit.*

Cette forme parabolique est interprétée comme étant associée à un régime de diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde de ZrO<sub>2</sub> en formation [38]. Il est donc possible de relier l'épaisseur x oxydée avec le coefficient de diffusion D de l'oxygène dans la couche d'oxyde et le temps d'oxydation t selon l'expression (15) [55] :

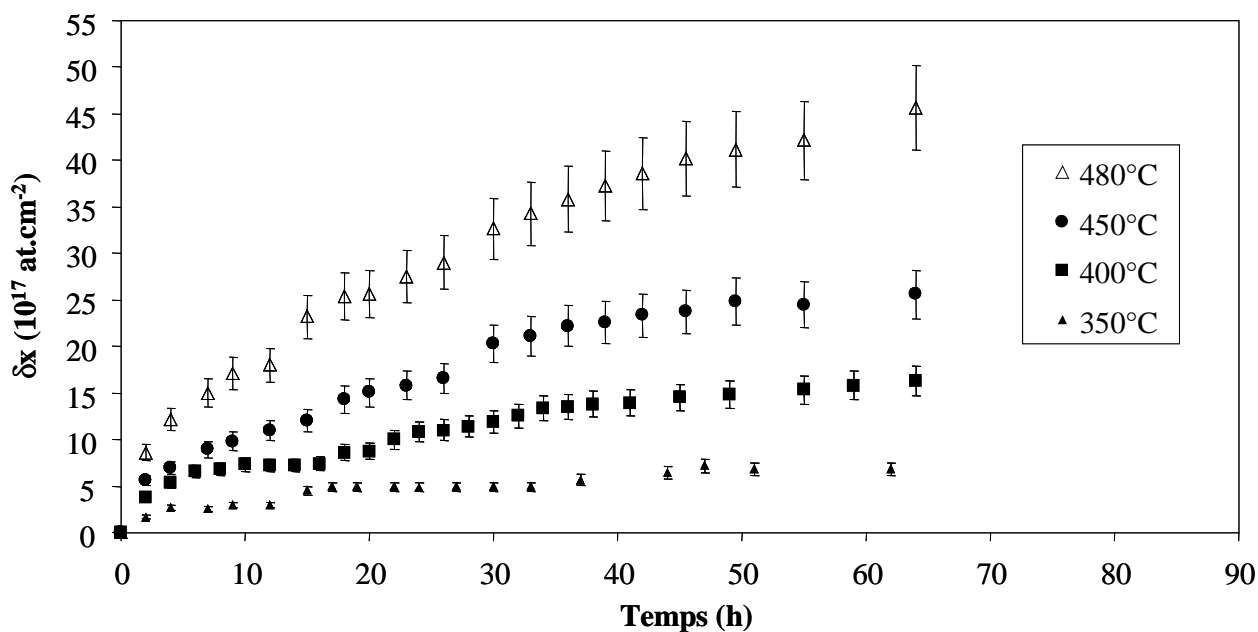
$$x = \sqrt{D.t} \quad (15)$$

L'incertitude relative  $\frac{dD}{D}$  associée à l'expression (15) est donnée par la relation (16) :

$$\frac{dD}{D} = 2 \times \frac{dx}{x} \quad (16)$$

Les épaisseurs x étant connues à 10 % près,  $\frac{dD}{D} = 20 \%$

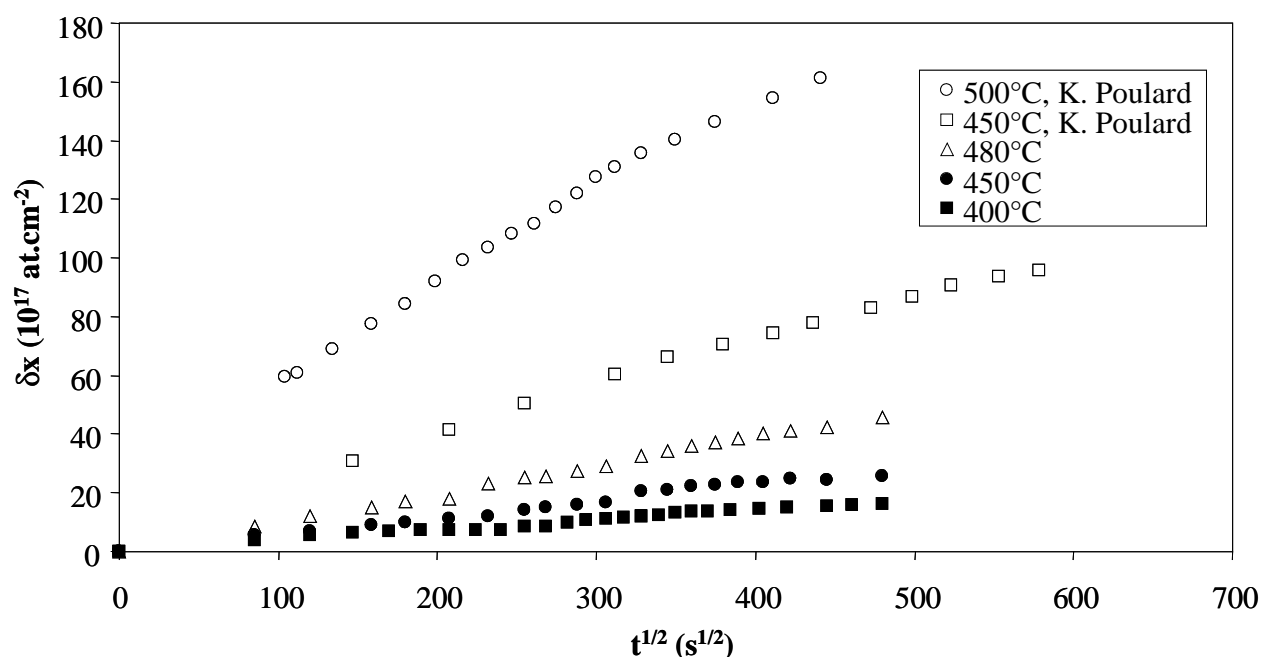
La représentation de l'épaisseur oxydée en fonction de  $\sqrt{t}$  permet la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone.



**Figure 47 :** Cinétiques d'oxydation thermique du zirconium aux températures de recuit de 350, 400 et 450°C et à  $5 \times 10^{-3}$  Pa.

#### .II.2.1.Dépendance du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans $ZrO_2$ avec la pression partielle d'oxygène $P_{O_2}$

Nous avons comparé sur la figure 48 nos résultats avec ceux obtenus par K. Poulard [56] à la pression atmosphérique et aux températures de 450, 500 et 600°C dans le but de connaître l'influence de la pression partielle d'oxygène sur l'oxydation du zirconium.



**Figure 48:** Cinétiques d'oxydation thermique du zirconium en fonction de  $\sqrt{t}$  sous  $5 \times 10^{-3}$  Pa (symboles pleins) et sous pression atmosphérique (symboles vides). La cinétique obtenue à 350°C ainsi que les barres d'erreurs ont été volontairement omises sur cette figure.

Le tableau 21 résume les coefficients de diffusion apparents de l'oxygène dans la zircone pour les différentes conditions de températures et de pression. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les données bibliographiques [57, 58, 59, 60]

Pression partielle d'oxygène (Pa)	Température (°C)	Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$10^{-3}$	350	$3,4 \times 10^{-16}$
	400	$3,0 \times 10^{-15}$
	450	$1,2 \times 10^{-14}$
	480	$3,3 \times 10^{-14}$
$2,0 \times 10^4$ [56]	450	$1,3 \times 10^{-13}$
	500	$3,0 \times 10^{-13}$
	600	$2,7 \times 10^{-12}$

**Tableau 21 :** Coefficients de diffusion apparents de l'oxygène dans la zircone déduits des cinétiques d'oxydation du zirconium sous différentes pressions partielles d'oxygène.

Différents auteurs [58, 61] ont étudié l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4. En particulier, F. J. Keneshea et D. L. Douglass ont montré une dépendance du coefficient de diffusion de l'oxygène dans  $\text{ZrO}_2$  en fonction de la pression partielle d'oxygène en  $P_{\text{O}_2}^n$ . Plus précisément pour une température de 850°C et une pression partielle variant entre 1 et  $10^5$  Pa, n varie entre 0,1 et 0,12. Leurs résultats montrent une très faible dépendance du coefficient de diffusion de l'oxygène D en fonction de la pression.

A partir de nos résultats expérimentaux, et dans le but de déterminer l'influence de la pression partielle d'oxygène sur le coefficient de diffusion  $D$  de l'oxygène dans la couche d'oxyde, on admet que, dans notre gamme de pression :

$$D = m \cdot P_{O_2}^n \quad (17)$$

$m$  étant un facteur de proportionnalité valant  $3,2 \times 10^{-14}$ .

Ceci nous conduit, pour une température de  $450^\circ\text{C}$ , à  $n = 0,14$  ce qui est en accord avec les données bibliographiques. La pression partielle du dioxygène agit peu sur la diffusion de l'oxygène dans la zircone. Le paramètre le plus influent pour l'ensemble de nos études d'oxydation est donc la température.

#### .II.2.2.Dépendance du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans $\text{ZrO}_2$ avec la température

Les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius donnée par :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (18)$$

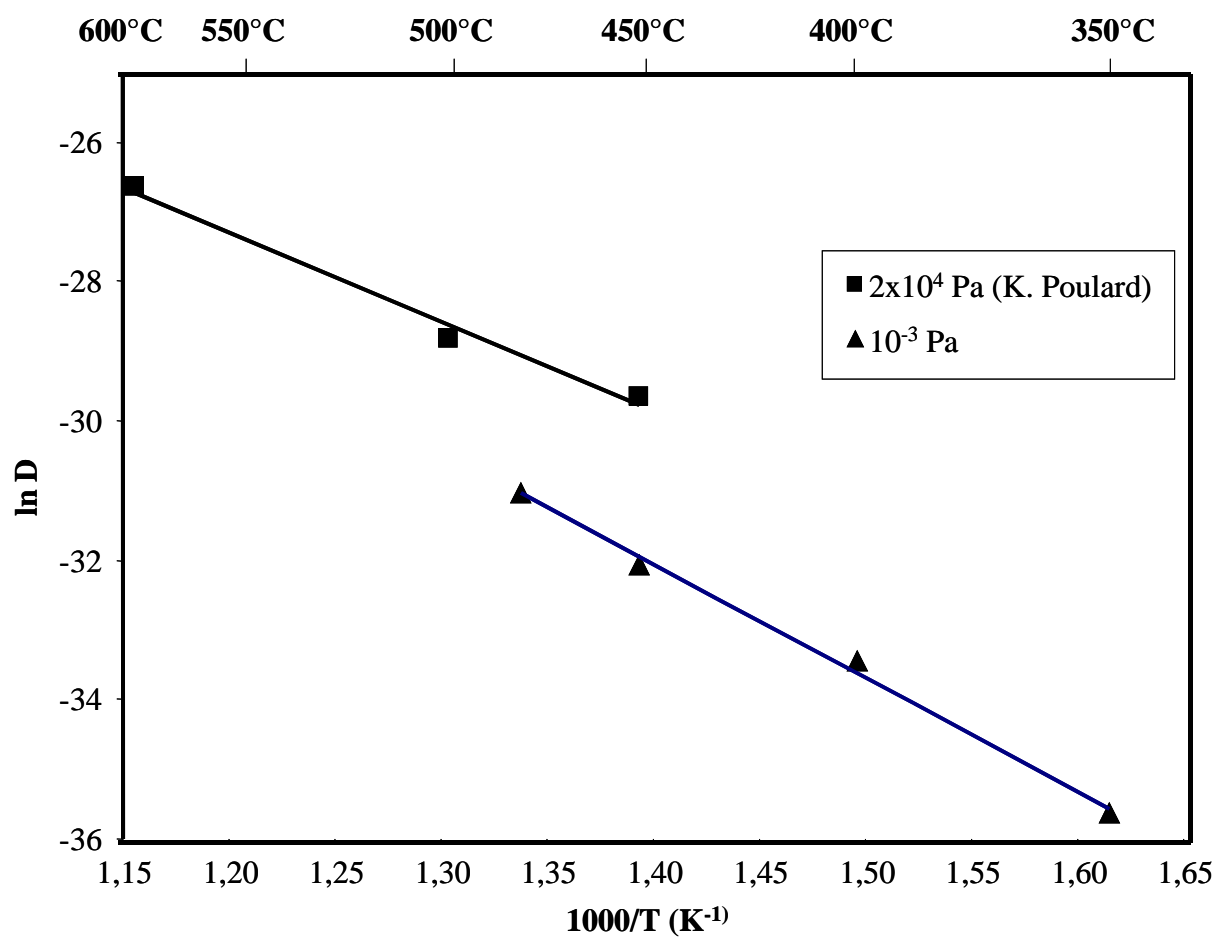
- avec :
- $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),
  - $D_0$  : facteur pré-exponentiel ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),
  - $E_a$  : énergie d'activation apparente ( $\text{eV} \cdot \text{at}^{-1}$ ),
  - $k$  : constante de Boltzmann  $k = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ,
  - $T$  : température (K).

La figure 49 représente le diagramme d'Arrhenius pour les deux conditions de pression étudiées. De ce diagramme, on en déduit les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels dans le tableau 22. Les valeurs de  $E_a$  sont de l'ordre de 1 à 1,5 eV et sont caractéristiques d'un mécanisme de diffusion de l'oxygène à travers les lacunes [51; 62]. On constate qu'elles dépendent peu de la pression.

Pression (Pa)	$D_0$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Energie d'activation ( $\text{eV} \cdot \text{at}^{-1}$ )
$10^{-3}$	$(8,2 \pm 0,5) \times 10^{-5}$	$1,4 \pm 0,2$
$2,0 \times 10^4$	$(6,4 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	$1,1 \pm 0,2$

**Tableau 22 :** Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels déduits du diagramme d'Arrhenius (figure 49).





**Figure 49:** Diagramme d'Arrhenius de la diffusivité de l'oxygène dans la zircone entre 350 et 600°C. L'incertitude est représentée par la taille des points expérimentaux.  $D$  est exprimé en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### **.IIIEtude expérimentale de l'oxydation du zirconium sous irradiation de $^{129}\text{Xe}$**

Ces expériences ont été réalisées sur la voie IRRSUD du GANIL en collaboration avec E. Balanzat du CIRIL. Cette voie a été nouvellement construite et les premiers faisceaux ont été délivrés début 2003.

Dans un premier temps, nous décrirons la méthode expérimentale mise en place pour cette étude, puis les résultats obtenus seront présentés.

#### *.III.1.Méthode expérimentale*

Dans le but de réaliser des expériences d'oxydation du zirconium sous irradiation, sous pression et température contrôlées, nous avons réalisé à l'IPNL une cellule d'irradiation spécifique. Les irradiations ont été effectuées avec des faisceaux de  $^{129}\text{Xe}^{19+}$  à une énergie de 0,5 MeV/u et à un flux de  $2,6 \times 10^{10} \text{ Xe.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

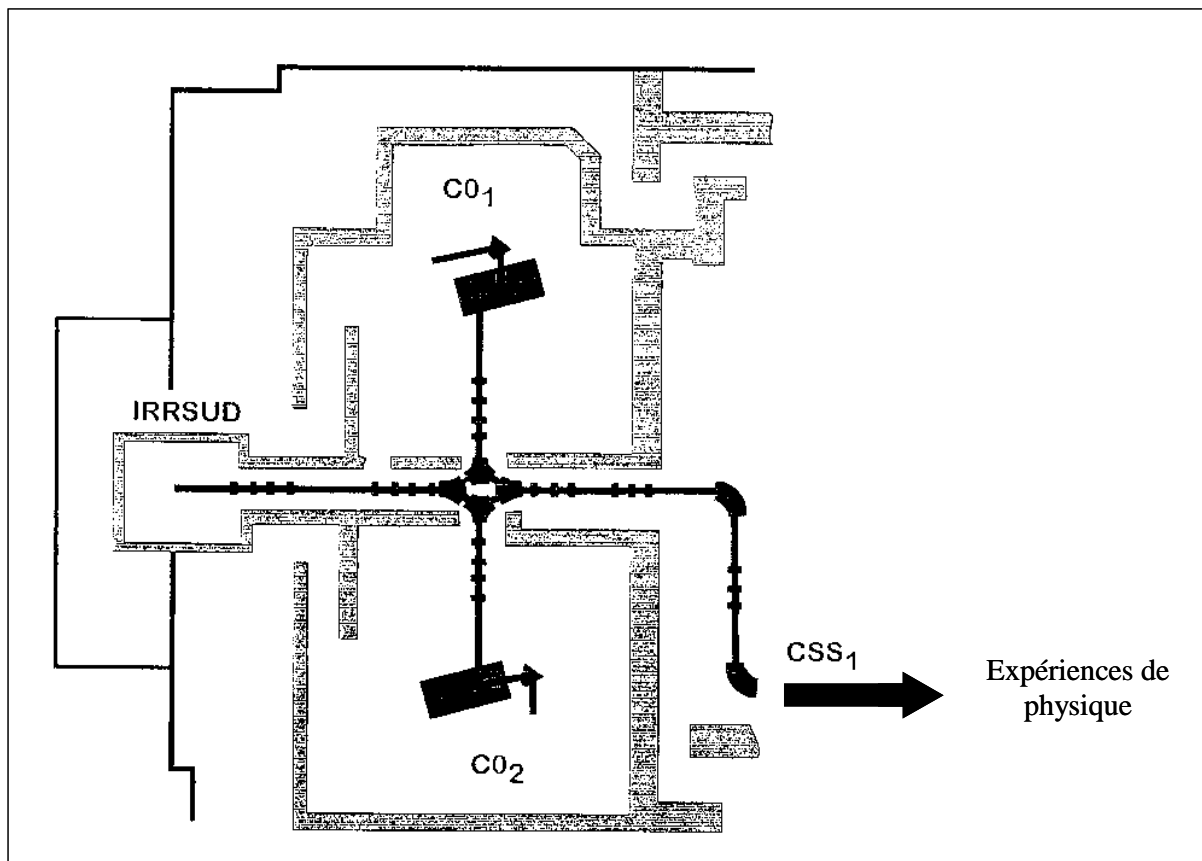
##### *.III.1.1.Description de la voie IRRSUD au GANIL [63]*

L'accélérateur GANIL est composé de deux cyclotrons compacts C01 et C02, alternativement utilisés comme injecteurs pour deux autres cyclotrons à secteurs séparés CSS1 et CSS2 opérant en cascade.

Deux sources de type ECR (Electron Cyclotron Resonance) permettent de créer des ions à un état de charge élevé. Elles sont portées à une tension respective de 15 et 90 kV afin de faciliter l'injection des ions dans C01 et C02.

Ces cyclotrons servent d'injecteurs pour le cyclotron CSS1. Les ions sont accélérés à des énergies maximales allant de 13,6 MeV/u pour le carbone jusqu'à 4 MeV/u pour l'uranium. Un éplucheur est inséré après CSS1 afin d'augmenter l'état de charge des ions, ce qui permet une accélération finale par CSS2 allant de 25 MeV/u pour l'uranium jusqu'à 95 MeV/u pour le carbone. Ces faisceaux sont utilisés en vue d'expériences de physique nucléaire à très haute énergie.

La voie IRRSUD a été mise en place pour des expériences d'irradiation de matériaux en tirant parti des faisceaux délivrés par les injecteurs C01 ou C02. Le schéma de la voie IRRSUD est présenté sur la figure 50. Les énergies disponibles pour cette voie varient de 0,2 à 1 MeV/u.



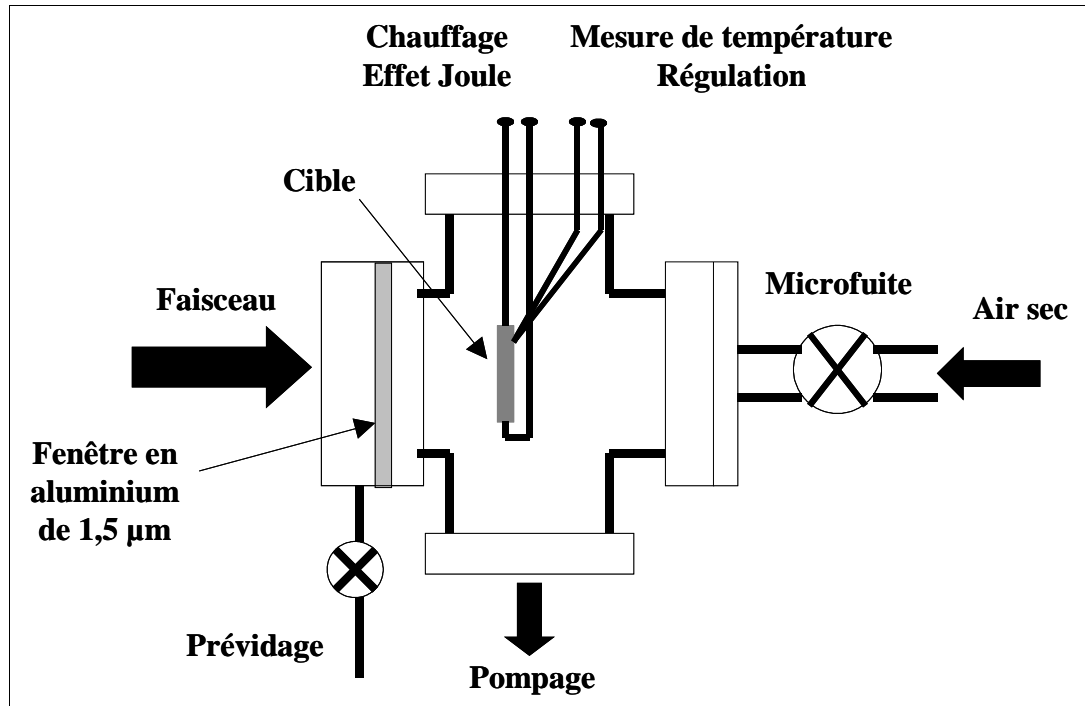
**Figure 50 :** *Schéma de la voie IRRSUD.*

### .III.1.2.Description de la cellule d'irradiation

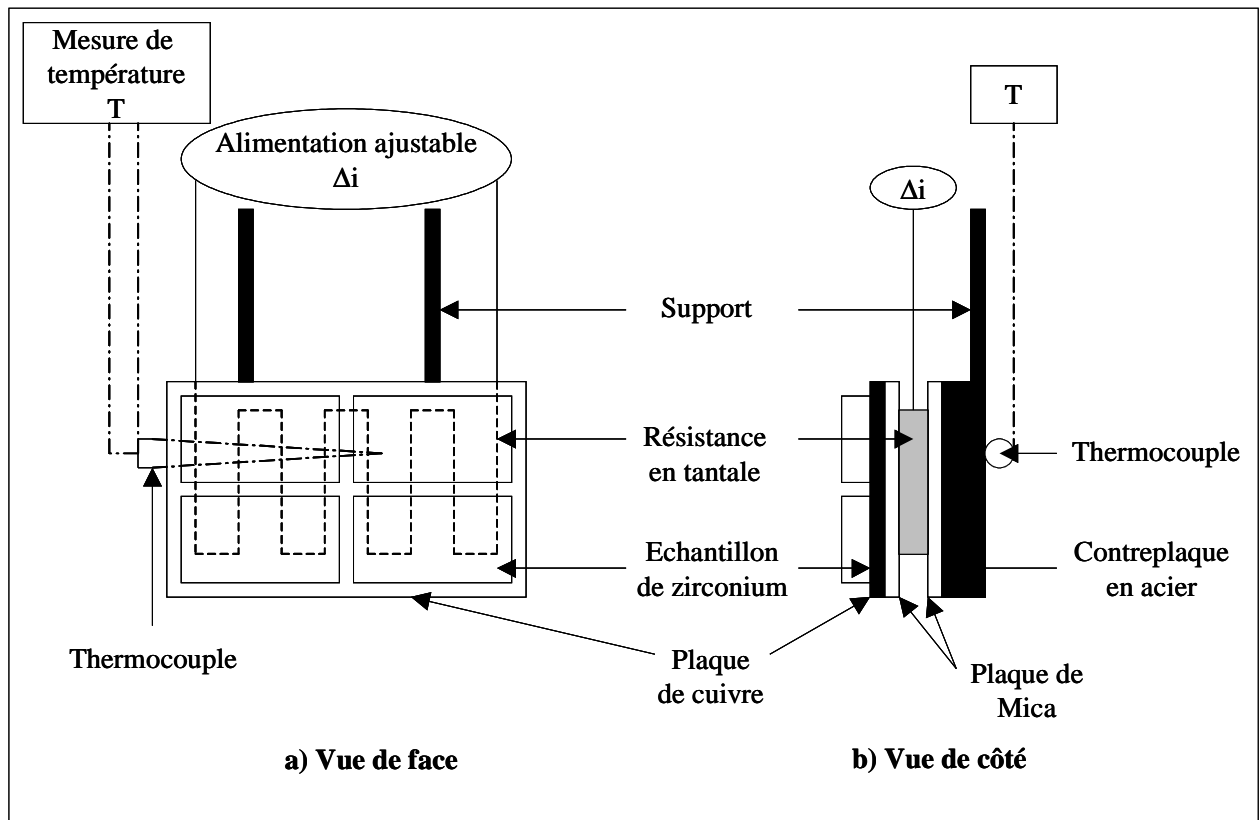
La cellule est schématisée sur la figure 51.

La cible est constituée de feuilles de zirconium (jusqu'à quatre) de  $6\ \mu\text{m}$  d'épaisseur (voir la figure 52). Ces dernières sont fixées sur un support en cuivre et chauffées par effet joule jusqu'à des températures de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$  à l'aide d'une résistance en tantale. Afin que le zirconium reste isolé électriquement, une plaque de mica est interposée entre le cuivre et le tantale. Enfin, l'ensemble est placé sur une contre-plaque en acier inoxydable sur laquelle est fixé un thermocouple de type K. Une alimentation ajustable permet de contrôler l'intensité qui traverse la résistance en tantale et donc de fixer la température de la cible.

Le vide secondaire dans la cellule est obtenu par une pompe turbomoléculaire. Ce vide est contrôlé grâce à une microfuite permettant de fixer la pression à  $5 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ . Afin de ne pas dégrader le vide de la voie IRRSUD, une fenêtre en aluminium de  $1,5\ \mu\text{m}$  d'épaisseur est placée en tête de cellule d'irradiation. Lors de la traversée de cette feuille, les ions xénon d'énergie  $64,5\ \text{MeV}$  sont ralentis et ressortent de l'aluminium avec une énergie cinétique de  $50\ \text{MeV}$ .



**Figure 51 :** Schéma de la cellule d'irradiation utilisée sur la voie IRRSUD.



**Figure 52 :** Schéma de la cible utilisée à IRRSUD, a) une vue de face, et b) une vue de côté.

Les feuilles de zirconium ont été irradiées pendant différents temps allant jusqu'à 47 heures de façon à échelonner les fluences d'irradiation.

Deux conditions de températures ont été imposées. La première est le chauffage de la cible à 480°C. La deuxième est une irradiation sans chauffage extérieur. La mesure nous indique alors que le dépôt d'énergie effectué par les ions porte la cible à 280°C.

### *.III.2.Cinétiques d'oxydation sous irradiation*

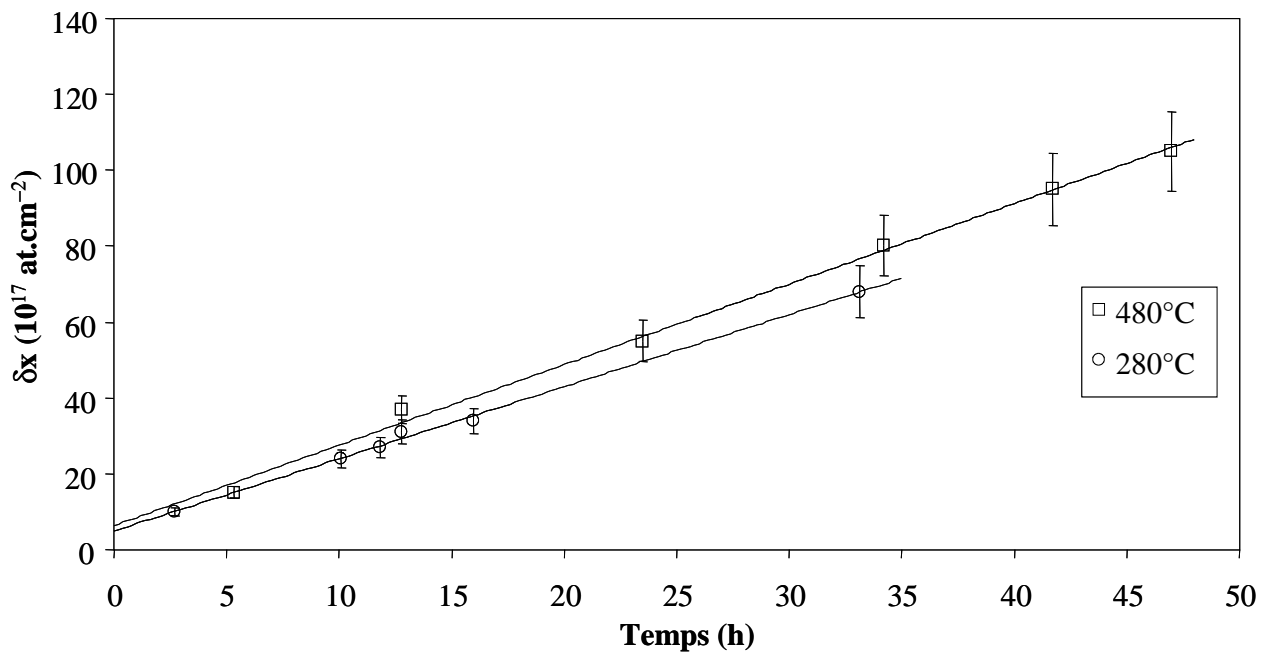
Pour chacune des fluences d'irradiation, l'épaisseur d'oxyde formé a été déterminée par RBS avec des particules  $\alpha$  dont l'énergie varie de 2 à 5 MeV. Les épaisseurs d'oxyde  $\delta x$  obtenus en fonction du temps d'irradiation et de la fluence sont données tableaux 23 et 24 respectivement pour les températures de 480 et 280°C, et la figure 53 présente les cinétiques d'oxydation déduites de ces valeurs.

Temps d'irradiation (h)	Fluence ( $10^{15}$ at.cm $^{-2}$ )	Quantité d'oxygène ( $10^{18}$ at d'O.cm $^{-2}$ )	Epaisseur d'oxyde (nm)
5,3	0,5	1,5	270
12,8	1,2	3,7	680
23,5	2,2	5,5	1000
34,2	3,2	8,0	1460
41,7	3,9	9,5	1740
47,0	4,4	10,5	1920

**Tableau 23** : Température de la cible : 480°C : Epaisseur de zirconium oxydé en fonction du temps et de la fluence de  $^{129}\text{Xe}$ .

Temps d'irradiation (h)	Fluence ( $10^{15}$ at.cm $^{-2}$ )	Quantité d'oxygène ( $10^{18}$ at d'O.cm $^{-2}$ )	Epaisseur d'oxyde (nm)
2,7	0,25	1,0	180
10,1	1,0	2,4	440
11,8	1,1	2,7	490
12,8	1,2	3,1	565
16,0	1,5	3,4	620
33,1	3,4	6,8	1240

**Tableau 24** : Température de la cible : 280°C : Epaisseur de zirconium oxydé en fonction du temps et de la fluence de  $^{129}\text{Xe}$ .



**Figure 53:** Cinétiques d'oxydation du zirconium sous irradiation de  $^{129}\text{Xe}$  sous  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  et à  $480^\circ\text{C}$  et à  $280^\circ\text{C}$ .

Les deux cinétiques d'oxydation sous irradiation sont linéaires en fonction du temps à partir du premier temps d'irradiation  $t_1$ . La transformation physico-chimique rapide de l'échantillon passant de l'état métallique ( $t = 0$ ) à l'état oxydé ( $t_1$ ) est très probablement due à la facilité de pénétration de l'oxygène à travers les premières monocouches d'oxyde.

Les droites sont très proches. La température influe donc peu sur l'oxydation sous irradiation du zirconium. De la même manière que dans le chapitre II, les vitesses d'oxydation du zirconium sous irradiation sont déduites des pentes de la figure 53 et elles sont égales à :

$$v_{480^\circ\text{C}} = 2,2 \times 10^{17} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}.$$

$$v_{280^\circ\text{C}} = 2,0 \times 10^{17} \text{ atomes d'oxygène.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}.$$

Avant d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, il est nécessaire de caractériser les couches d'oxyde formées au cours de ces expériences.

### *.III.3.Etude physico-chimique et structurale de la zircone formée sous irradiation*

Deux méthodes d'analyses complémentaires ont été utilisées :

- la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée sur la tranche de l'échantillon oxydé à 480°C au temps d'irradiation le plus long : 47 heures. Cette analyse va nous renseigner sur la morphologie de la zircone en surface du zirconium.
- la diffraction de rayon X a été utilisée dans le but d'étudier l'évolution des phases monoclinique et quadratique de la zircone en fonction de la fluence d'irradiation.

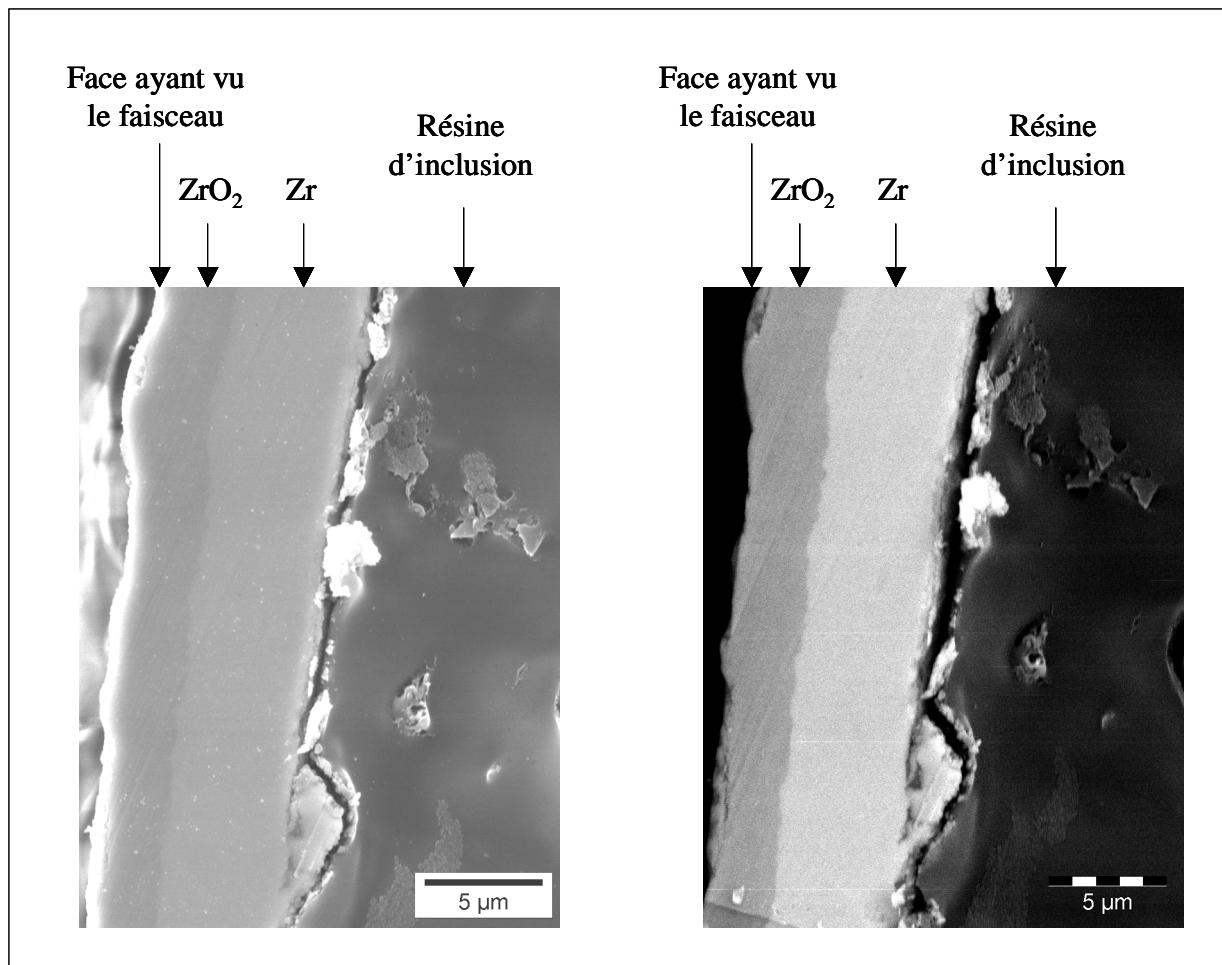
#### *.III.3.1.Etude par microscopie électronique*

Ces analyses ont été effectuées au moyen d'un microscope électronique à balayage HITACHI S800 au Centre Technique de Microstructure de l'UCBL avec l'aide de A. Perrat. Ce microscope possède une pointe à effet de champ, et est équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés type Robinson.

Il peut donc fonctionner en deux modes :

- le mode électrons secondaires (SE) qui permet d'obtenir une image de la topographie de l'échantillon.
- le mode électrons rétrodiffusés (BSE) qui permet d'obtenir une image en contraste chimique.

Afin d'étudier la tranche de l'échantillon, nous l'avons inclus dans une résine et recouvert d'une très fine couche d'or pour assurer la conduction. Les clichés obtenus sont présentés sur la figure 54. Ils montrent sans aucun équivoque que l'oxydation du zirconium a lieu uniquement sur la face soumise à l'impact du faisceau, la face en contact avec le porte-échantillon ne s'est pas oxydée. De plus, la couche d'oxyde observée est homogène et sans fissure. F. Brossard [9] a observé par MEB, dans les mêmes gammes de grossissement que les nôtres, les tranches d'échantillons de zircone pré et post-transitoire. Il a observé l'apparition très nette de fissures dans le deuxième type d'oxyde, alors que la couche est homogène dans le premier. Ces résultats confortent l'hypothèse que l'oxyde formé sous irradiation au GANIL est de type pré-transitoire.



**Figure 54 :** Clichés de la tranche de l'échantillon oxydé au GANIL à 480°C pendant 47 h. Grossissement : 5 k. Le cliché de gauche est obtenu en mode SE, celui de droite en mode BSE.

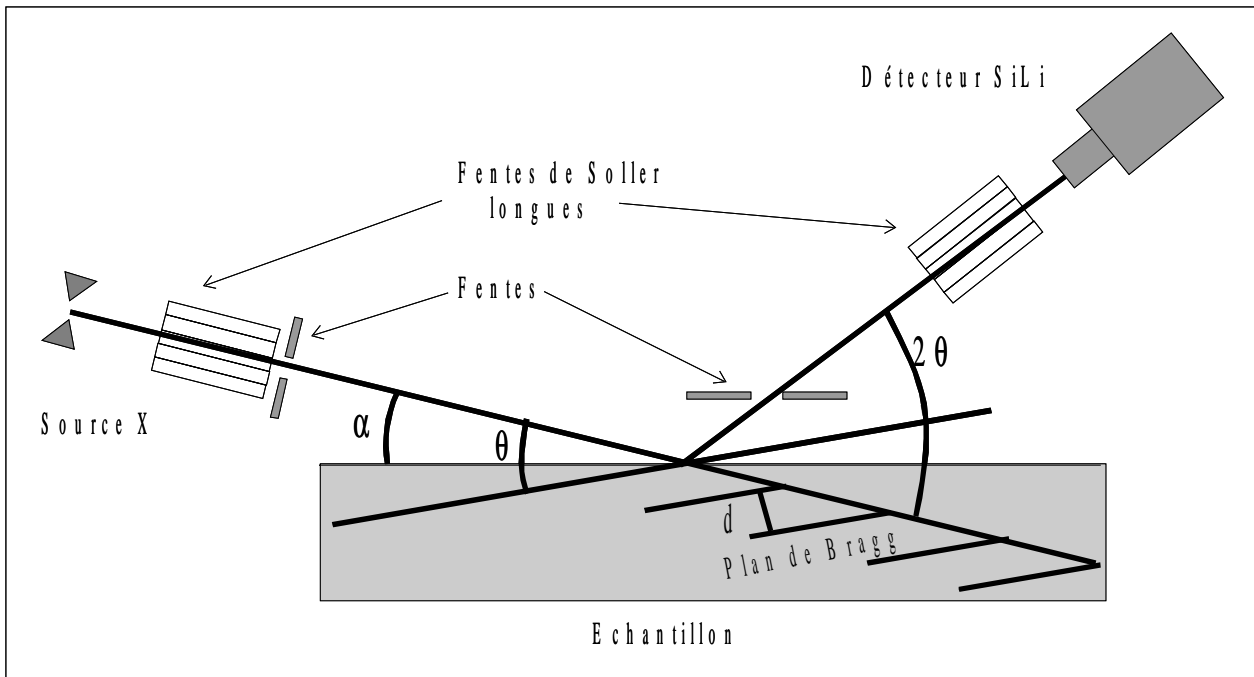
### .III.3.2. Etude structurale de la zircone par diffraction de rayon X

La diffraction X permet de caractériser les phases cristallines présentes dans un échantillon et de mesurer le pourcentage volumique relatif d'une phase par rapport à une autre. C'est dans ce but que tous les échantillons oxydés au GANIL sont analysés avec cette méthode.

#### )i Description du diffractomètre et principe :

Ces expériences ont été réalisées à l'Ecole Centrale de Lyon dans le laboratoire IFOS (Ingénierie et FONctionnalisation des Surface) avec l'aide H. Jaffrezic et M. Dallas. La figure 55 présente un schéma du diffractomètre.





**Figure 55:** Schéma du montage expérimental du spectromètre X.

La source de rayons X est un tube cathodique accélérant des électrons à une énergie de 30 keV avec une intensité de 15 mA. L'anticathode en cuivre permet d'émettre la raie  $K\alpha$  du cuivre (0,154 nm).

Les fentes de Sollers longues permettent de réduire la divergence du faisceau. L'échantillon est placé sur un socle aimanté et dans un plan de référence. L'angle d'incidence  $\alpha$  est contrôlé par un rayon laser qui se réfléchit sur la surface de l'échantillon. La loi de diffraction de Bragg est donnée par :

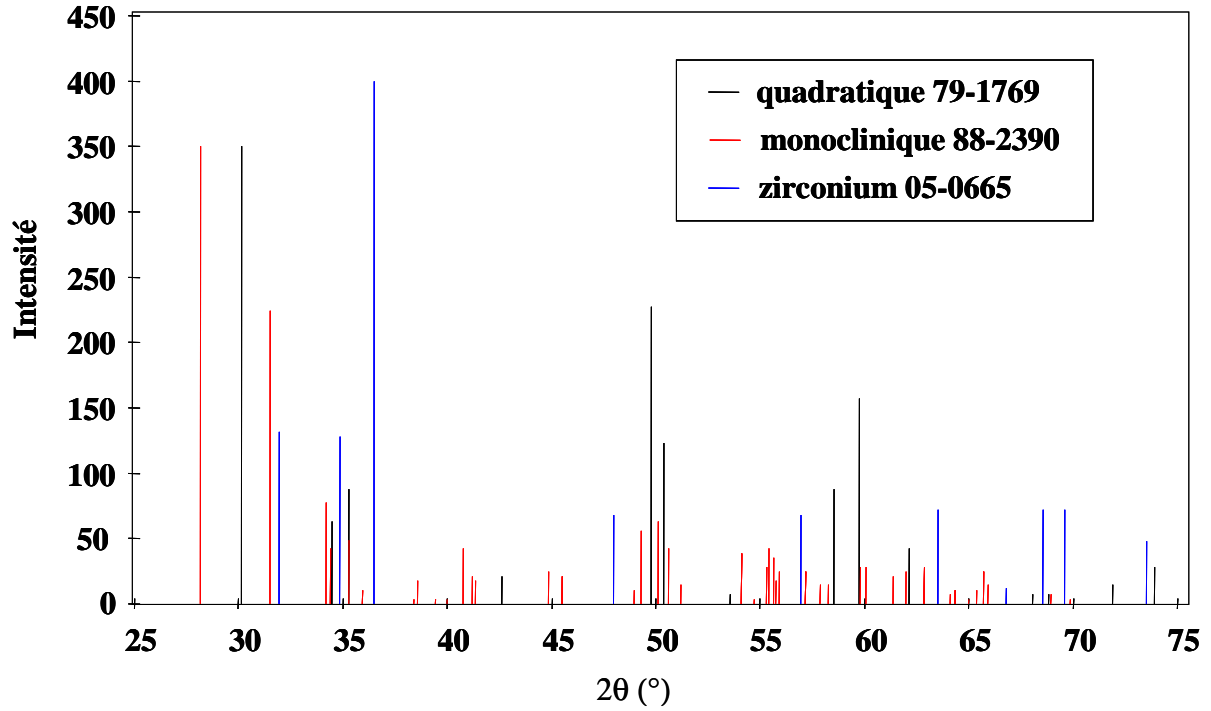
$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda \quad (19)$$

avec: •  $\theta$ : angle de diffraction,  
 •  $d$ : distance entre deux plans de Bragg (nm),  
 •  $\lambda$ : longueur d'ondes des rayons X (0,154 nm),  
 •  $n$ : Ordre de la diffraction,  $n$  étant entier.

Sur la figure 55, on peut observer que les plans de diffraction dépendent de l'angle d'analyse et sont orientés en  $\theta - \alpha$  par rapport à la surface. Dans notre étude, les échantillons sont oxydés en surface. Afin de pouvoir caractériser uniquement la zircone formée, l'angle  $\alpha$  a été fixé  $2^\circ$ , ce qui permet de sonder environ les 600 premiers nanomètres de l'échantillon.

)iiAnalyse qualitative et identification des différents pics :

Afin d'identifier les plans réticulaires (hkl) correspondant aux pics de diffraction, nous avons utilisé les fiches JC-PDS de composés connus. Elles sont répertoriées sous les numéros 88-2390 pour  $ZrO_2$  monoclinique, 79-1769 pour  $ZrO_2$  quadratique et 05-0665 pour Zr. La figure 56 présente les raies de diffraction X données par ces trois fiches.



**Figure 56:** Raies de diffraction X de  $ZrO_2$  monoclinique,  $ZrO_2$  quadratique et du zirconium (fiche JC-PDS).

)iiiAnalyse quantitative des phases quadratique et monoclinique

Le calcul de la fraction volumique de la phase quadratique diffère selon les auteurs. L'ensemble des calculs est basé sur la formule de Garvie et Nicholson utilisée dans le cas d'un mélange de zircone monoclinique et quadratique où  $C$  est la fraction volumique de la zircone quadratique [64].

$$C = \frac{I_q(111)}{I_q(111) + I_m(111) + I_m(\bar{1}11)} \quad (20)$$

avec :

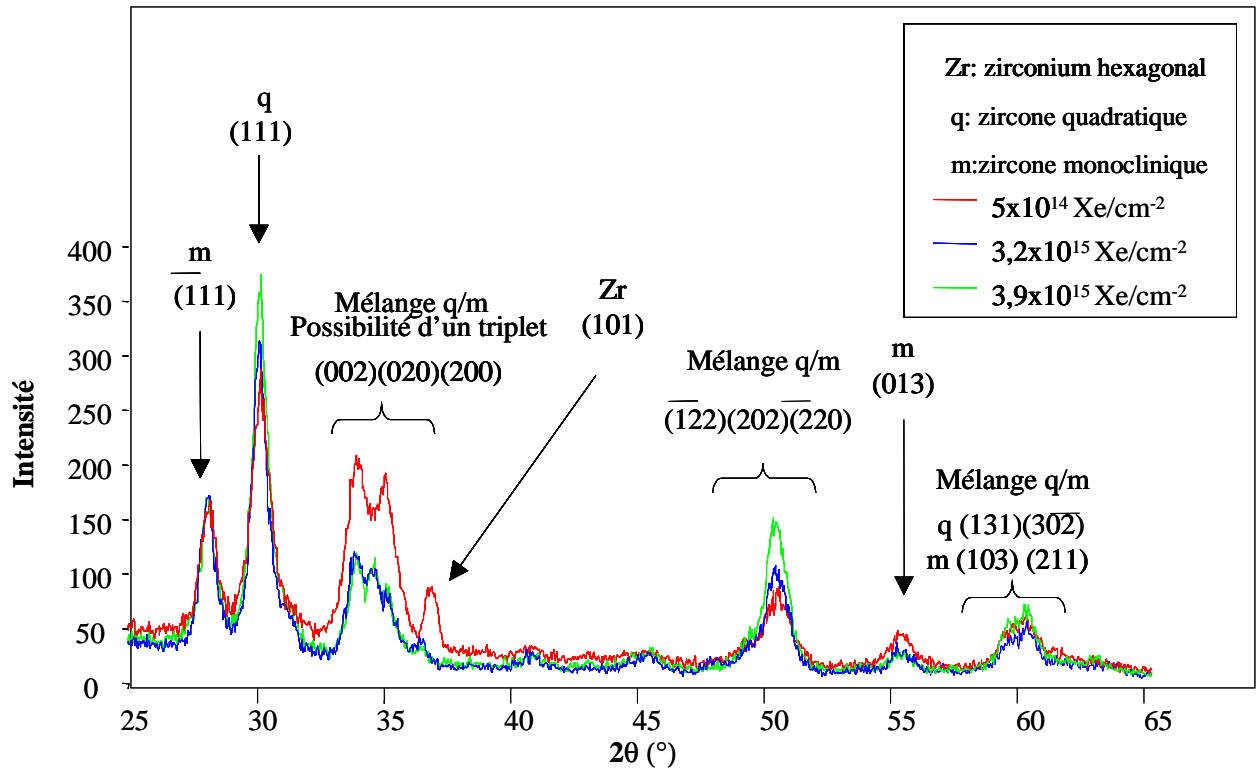
$I_q(111)$ , l'intensité de la raie de diffraction des plans (111) de la zircone quadratique ( $2\theta=30^\circ$ ),  
 $I_m(111)$ , l'intensité de la raie des plans (111) de la zircone monoclinique ( $2\theta=31,5^\circ$ ),  
 $I_m(\bar{1}11)$ , l'intensité de la raie des plans ( $\bar{1}11$ ) de la zircone monoclinique ( $2\theta=28^\circ$ ).

L'expression de la fraction volumique de la phase quadratique peut être établie à partir des intensités diffractées par les familles de plan  $(111)_q$  et  $(\bar{1}11)_m$ . Cette démarche a été adoptée par B. D. Cullity [65] et M. Parise [53]. Il s'agit de la relation suivante que nous utiliserons dans notre étude car la raie de diffraction  $(111)_m$  est éteinte étant donnée la texture de la zircone monoclinique dans les couches d'oxydes.

$$C = \frac{I_q(111)}{I_q(111) + 2,042 I_m(\bar{1}11)} \quad (21)$$

iv Résultats pour les échantillons irradiés à 480°C

La figure 57 présente les différents spectres obtenus pour la zircone irradiée à 480°C à différentes fluences.



**Figure 57:** Spectres de diffraction X des échantillons irradiés au GANIL à 480°C. Pour raison de clarté, seul les spectres obtenus pour trois fluences d'irradiation ont été tracés.

Ces spectres montrent l'existence des phases monoclinique et quadratique dans nos échantillons quelle que soit la fluence. De plus, pour la fluence de  $5 \times 10^{14} \text{ Xe.cm}^{-2}$ , un pic pouvant être attribué au zirconium  $\alpha$  (hexagonal compact) est observé. L'exploitation de ces données permet de déduire le pourcentage volumique de zircone quadratique dans les échantillons. Le tableau 25 résume ces résultats. Au-delà de la fluence de  $1,2 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ , le

pourcentage volumique de phase quadratique atteint une valeur de l'ordre de 50 % qui reste stable quelle que soit la fluence d'irradiation.

Temps d'irradiation (h)	Fluence ( $10^{15}$ Xe.cm <sup>-2</sup> )	Epaisseur d'oxyde formée (nm)	Pourcentage de phase quadratique
5,3	0,5	270	75
12,8	1,2	680	50
23,5	2,2	1000	52
34,2	3,2	1460	51
41,7	3,9	1740	53
47,0	4,4	1920	56

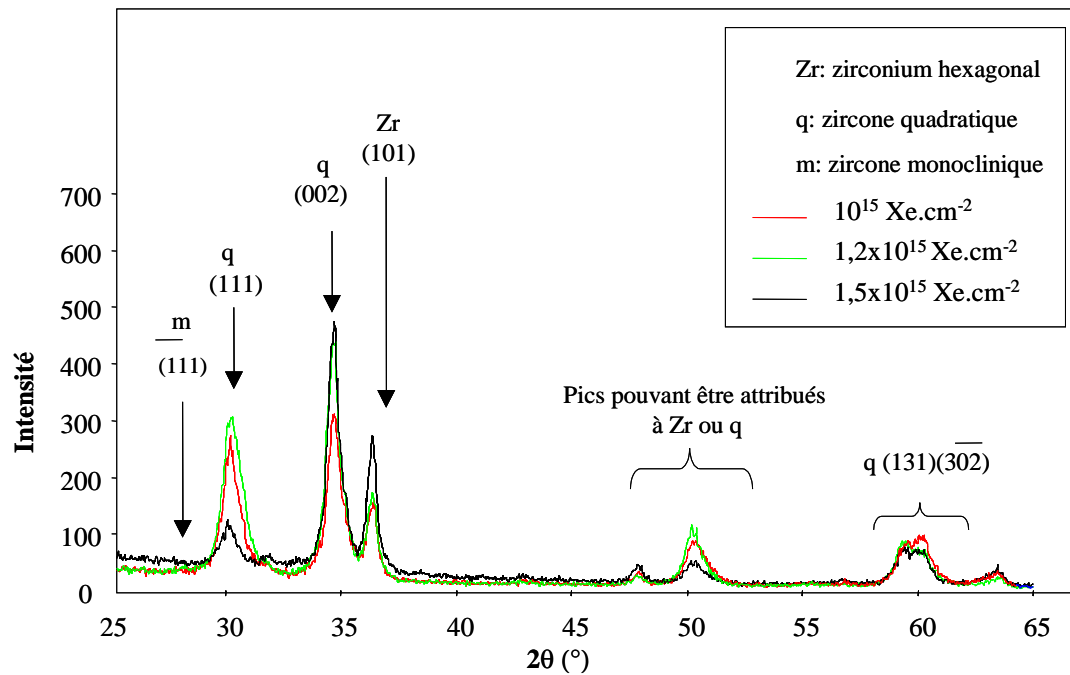
**Tableau 25 :** *Pourcentage volumique de zircone quadratique en fonction de la fluence pour les échantillons irradiés à la température de 480°C.*

Comme le montre aussi le tableau 25, seule la fluence de  $5 \times 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> conduit à une épaisseur d'oxyde inférieure à la fluence sondée. Ceci explique l'existence du pic caractéristique du zirconium  $\alpha$  uniquement sur le spectre correspondant à cette fluence.

#### )vRésultats pour les échantillons irradiés à 280°C

La figure 58 présente les différents spectres obtenus pour les échantillons de zircone irradiés au GANIL à 280°C.

Les spectres obtenus montrent que seule la phase quadratique est formée (pas de présence de la raie ( $\bar{1}11$ ) à 28,2° caractéristique de la phase monoclinique). De plus, la raie (101) du zirconium  $\alpha$  est présente sur tous les spectres sauf celui correspondant à la fluence  $3,5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.



**Figure 58:** Spectres de diffraction X des échantillons irradiés au GANIL à 280°C. Pour raison de clarté, seul les spectres obtenus pour trois fluences d'irradiation ont été tracés.

#### )viInterprétation de ces résultats

Les résultats que nous avons obtenus en diffraction X mettent en évidence deux phénomènes :

- l'irradiation favorise l'existence de la phase quadratique de la zircon.
- la température défavorise la présence de la phase quadratique de la zircon sous irradiation (50 % volumique de phase quadratique à 480°C, 100 % à 280°C).

Nous allons interpréter ces observations en nous appuyant sur les données bibliographiques concernant l'évolution de la zircon sous irradiation.

K. E. Sickafus et al. [66] ont irradié de la zircon polycristalline monoclinique avec des ions xénon d'énergie cinétique 340 keV à une fluence de  $2 \times 10^{17}$  at.cm<sup>-2</sup> et à une température de 120 K. Le suivi par diffraction X de la structure de la zircon montre l'apparition d'une nouvelle phase au détriment de la phase monoclinique. K. E. Sickafus ne peut identifier clairement cette phase, et l'attribue soit à une zircon quadratique, soit à une zircon cubique. Voulant lever cette ambiguïté, D. Simeone et al. [67, 68] ont irradié de la zircon monoclinique par des électrons (1 MeV), des ions oxygène et des ions bismuth (800 keV). Le suivi de l'évolution de la structure des phases présentes par diffraction X en incidence rasante montre clairement la formation de zircon quadratique, mais uniquement sous irradiation de bismuth. D. Simeone attribue ce comportement aux défauts formés par l'irradiation. En effet, dans le cas des électrons, il ne se produit pas de cascades de collisions. Pour les ions oxygène, les sous-cascades de collisions formées ne se recouvrent pas, ce qui n'est pas le cas pour le bismuth.

A. Benyagoub et al. [69] ont irradié de la zircone polycristalline par des ions  $^{58}\text{Ni}$  de différentes énergies (de 550 à 135 MeV) au GANIL. Ils ont mis en évidence l'existence d'un seuil de pouvoir d'arrêt électronique valant  $13 \text{ keV.nm}^{-1}$  à partir duquel la transition de phase monoclinique-quadratique a lieu.

Dans notre étude, l'énergie cinétique des ions xénon en surface de l'échantillon est égale à 50 MeV. Cette valeur conduit à un pouvoir d'arrêt électronique de la zircone pour les ions xénon de  $17 \text{ keV.nm}^{-1}$  (SRIM 2003, [27]). Cette valeur étant supérieure à celle du seuil observé par A. Benyagoub, la phase quadratique est donc favorisée par rapport à la phase monoclinique. Toutefois, la transition monoclinique-quadratique n'est pas observée dans nos expériences. Contrairement à ces auteurs qui ont étudié l'évolution d'une zircone sous irradiation, notre étude s'intéresse à une zircone en formation à partir du métal sous faisceau d'ions. Ceci peut expliquer que l'oxyde formé soit directement quadratique à  $280^\circ\text{C}$ .

En revanche, à  $480^\circ\text{C}$ , la phase monoclinique est présente à environ 50 % dans la zircone formée. D. Simeone et al [68] ont étudié l'effet de la température sur la stabilité de la phase quadratique présente dans leurs échantillons de zircone irradiée. Ils ont mis en évidence l'existence d'une température critique de  $300^\circ\text{C}$  à partir de laquelle la phase quadratique était déstabilisée au profit de la phase monoclinique (80 % de phase quadratique pour des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ , 40 % pour des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$ ). Ces données expliquent clairement la différence de pourcentage de la phase quadratique dans la zircone formée sous irradiation respectivement à  $280$  et  $480^\circ\text{C}$ .

## **.IV Mise en évidence de l'influence des défauts d'irradiation sur l'oxydation du zirconium**

Nous allons maintenant comparer l'oxydation thermique et l'oxydation sous irradiation du zirconium dans le but d'étudier la diffusion de l'oxygène dans différentes conditions.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'oxydation thermique du zirconium est gouvernée par la diffusion de l'oxygène au travers des lacunes de la couche d'oxyde formée. Dans une première approche, nous ferons l'hypothèse que seuls les défauts ponctuels interviennent dans l'accélération de la diffusion. Cette hypothèse est confortée par les observations obtenues par MEB sur les échantillons irradiés au GANIL montrant que la couche oxydée la plus irradiée (47 h,  $480^\circ\text{C}$ ) ne présente aucune fissure. Sous irradiation, aux lacunes thermiques, s'ajoutent les lacunes créées par les déplacements atomiques induits par la cascade de collisions (voir annexe 2 : Théorie de la diffusion sous irradiation). Le mécanisme de diffusion de l'oxygène est alors fortement accéléré. Dans cette approche, comme indiqué par J. Philibert [29], on peut alors écrire que :

$$D^* = D^*\text{irr} + D^*\text{th} \quad (22)$$

avec: •  $D^*\text{irr}$  et  $D^*\text{th}$  respectivement le coefficient de diffusion apparent dû à l'irradiation et le coefficient de diffusion apparent thermique.

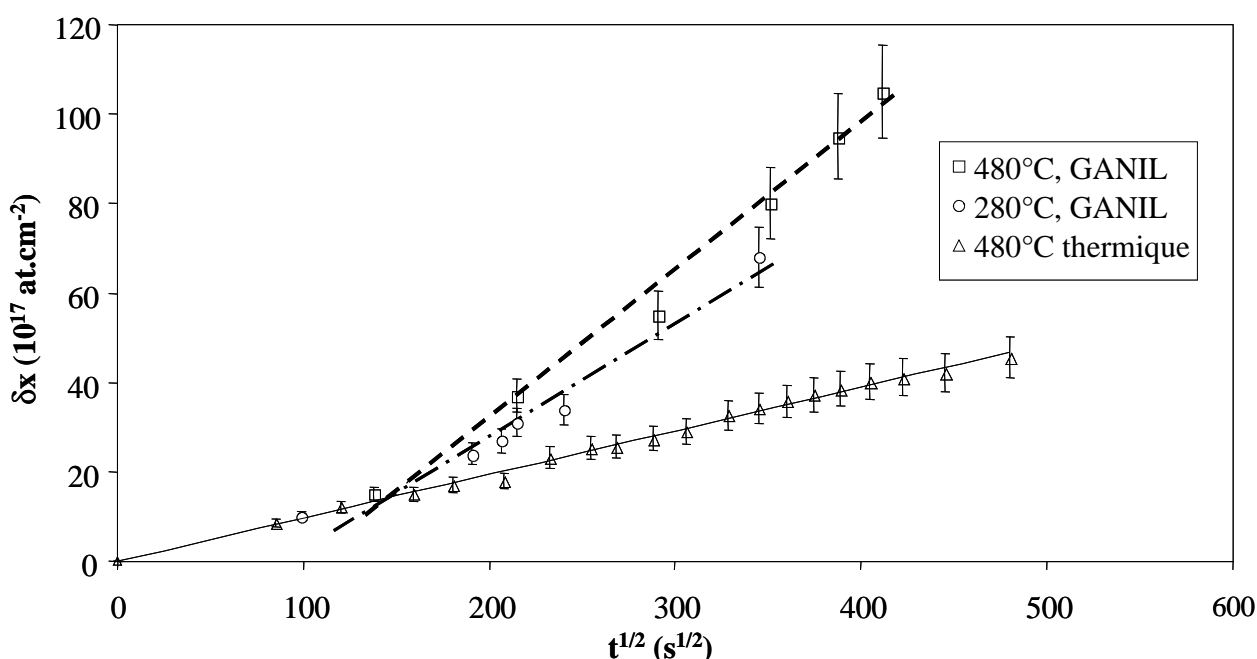
•  $D^*$  : coefficient de diffusion global de l'espèce dans le milieu choisi.

Si on représente l'évolution de la cinétique d'oxydation sous irradiation en fonction de la racine du temps on constate que cette évolution est quasi linéaire après le premier temps d'irradiation comme le montre la figure 59, sur laquelle est également représentée la cinétique d'oxydation thermique.

Afin d'estimer la valeur du coefficient de diffusion apparent global de l'oxygène dans la zircone au GANIL, nous avons ajusté les points constituant les cinétiques d'oxydation sous irradiation par des droites. Il est à noter que le point ( $t^{1/2} = 0$ ,  $\delta x = 0$ ) n'est pas pris en compte dans cette démarche. Les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone sous irradiation à 480 et 280°C peuvent donc être estimés comme expliqué au paragraphe I.2. Ils valent :

$$D_{480}^* = 3,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{280}^* = 1,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



**Figure 59:** Comparaison entre les cinétiques d'oxydation thermique et sous irradiation du zirconium à 280 et 480°C.

Rappelons que le coefficient de diffusion apparent thermique  $D_{th}^*$  de l'oxygène dans la zircone à 480°C a déjà été mesuré. Pour connaître  $D_{th}^*$  à 280°C, il est nécessaire d'extrapoler la droite d'Arrhenius obtenue dans le paragraphe I.2.2. Ces valeurs sont :

$$D_{th,480}^* = 3,3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{th,280}^* = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

En comparant les valeurs de  $D^*$  et  $D_{th}^*$ , nous pouvons remarquer que la contribution de la diffusion thermique est faible. Le rapport  $D^*/D_{th}^*$  est voisin de 10 à 480°C alors qu'il est de l'ordre de  $10^4$  pour l'expérience à 280°C. On peut, en première approximation, considérer la contribution de la diffusion thermique comme négligeable. On peut donc écrire que  $D^* = D_{irr}^*$ . Il faut cependant noter qu'au delà de 480°C, la contribution thermique extrapolée à partir du diagramme d'Arrhenius (équation (18), paragraphe II.2.2.) devient significative, et donc  $D_{irr}^* = D^* - D_{th}^*$ .

Dans cette approche, nous n'avons pas tenu compte de l'évolution structurale du matériau. En effet, rappelons que sous recuit thermique, l'oxyde formé est constitué à 80 % volumique de phase monoclinique, que sous irradiation, à 480°C, il est 50 % monoclinique-50 % quadratique (voir tableau 24) et que sous irradiation à 280°C, l'oxyde formé est 100% quadratique. La structure de l'oxyde n'est donc pas la même sous irradiation et dans nos conditions thermiques. Toutefois, l'approximation  $D^* = D^*_{irr}$  est raisonnable du fait de la faible influence des effets thermiques.

## **.V Comparaison entre l'oxydation du zirconium en conditions réacteur et l'oxydation sous irradiation de $^{129}\text{Xe}$**

Dans cette approche, nous supposons, bien que nous ne puissions pas le vérifier que :

- l'évolution structurale de l'oxyde formé sous irradiation est analogue entre les expériences ILL et GANIL effectuées dans les mêmes conditions de température et de pression.
- l'oxydation du zirconium se fait par une seule face dans les deux expériences.

Sur la figure 60, nous avons tracé le nombre d'atomes d'oxygène ajoutés à la matrice de zirconium au GANIL (flux de  $2,6 \times 10^{10} \text{ Xe.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et à l'ILL (flux de  $10^{11} \text{ PF.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) en fonction de la fluence. Les courbes obtenues sont linéaires en fonction de la fluence. Les coefficients directeurs  $\epsilon$  des droites sont résumés dans le tableau 26 ci-dessous :

Type d'expérience	Coefficient directeur de la droite $\epsilon$ (at d'O/ion incident)
480°C, GANIL	2350
480°C, Observation par M = 90, ILL	348
480°C, Observation par M = 136, ILL	332

**Tableau 26 :** Coefficients directeurs des droites présentées sur la figure 60.

Pour la suite, la valeur moyenne  $\epsilon_{ILL}$  de 340 at d'O/at incident sera utilisée pour les calculs.

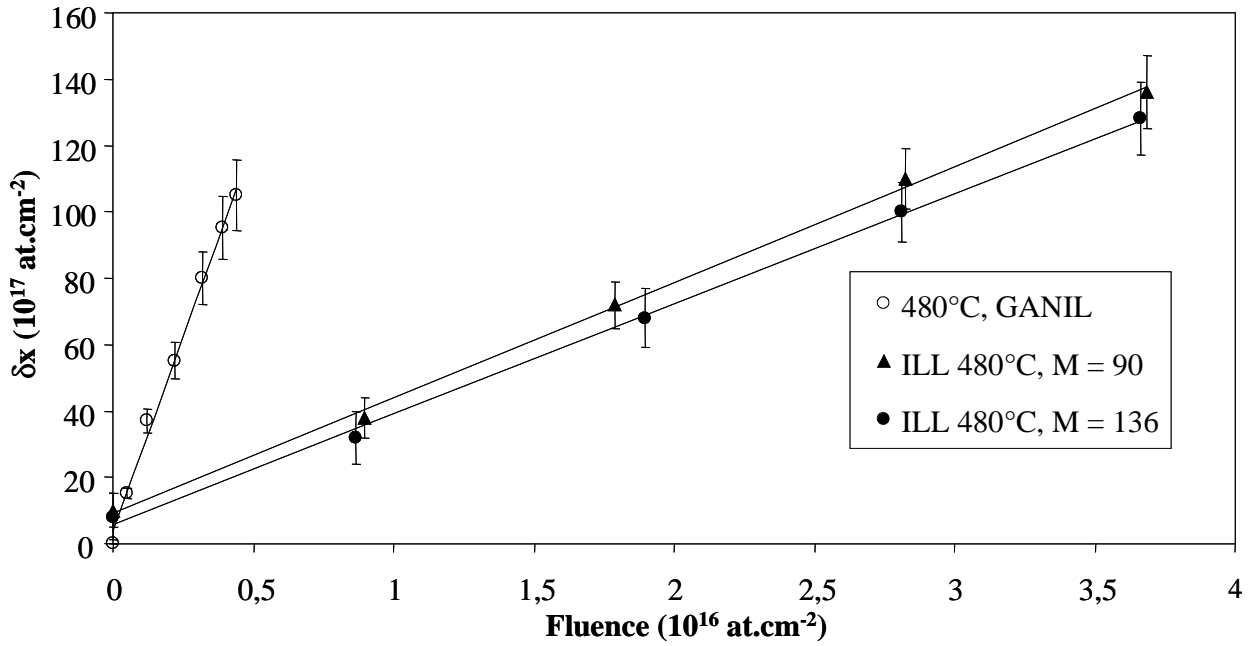
Ces coefficients directeurs rendent compte d'une « efficacité d'oxydation » des différentes irradiations. Le rapport des valeurs obtenues entre les expériences effectuées au GANIL et celles effectuées à l'ILL vaut :

$$\Gamma_{480^\circ\text{C}} = \frac{\epsilon_{G480^\circ\text{C}}}{\epsilon_{ILL}} = 7$$

Il montre que les irradiations réalisées au GANIL sont plus « efficaces » que celles réalisées en conditions réacteur. Plusieurs paramètres peuvent être avancés pour expliquer cette différence d'efficacité :

- le débit de dose.
- le nombre de défauts créés par l'irradiation.





**Figure 60:** Comparaison du nombre d'atomes d'oxygène ajoutés en fonction de la fluence.

Nous allons donc calculer ces deux paramètres pour chaque expérience. Il est à noter que le matériau constituant l'échantillon est en constante évolution puisqu'il s'oxyde. Pour la suite de ce travail, les calculs en considérant que l'échantillon n'est constitué que de zirconium, puis que de zircone, seront effectués en parallèle ce qui permettra d'obtenir une moyenne représentative du matériau en pleine évolution.

### .V.1.Effet du débit de dose sur l'oxydation du zirconium

Afin de calculer le débit de dose  $\dot{D}$  au GANIL et à l'ILL, il est nécessaire de déterminer l'énergie déposée par les ions dans l'échantillon. Au GANIL, les ions xénon sont arrêtés dans l'échantillon. Chaque ion dépose donc totalement son énergie soit 50 MeV.

A l'ILL, les produits de fission sont émis de manière isotrope. Par conséquent, certains produits de fission sont arrêtés dans l'échantillon et d'autres non. Dans une première approche, nous allons estimer le débit de dose en ne considérant que l'énergie déposée par les ions que nous avons détectés (c'est à dire les produits de fission étant émis dans l'angle solide  $1,56 \times 10^{-5}$  sr). Considérons les deux cas suivants :

- l'ion est un « fragment lourd » de fission. C'est le cas des PF de masse 136. L'énergie cinétique d'émission  $E_e$  d'un tel PF, calculée dans le chapitre I à l'aide de l'expression (4), est 69 MeV. L'énergie détectée  $E_d$  après traversée de la cible est de 31 MeV (dans le cas du zirconium) et 20 MeV (cas de la zircone). L'énergie déposée  $\Delta E$  dans la feuille par les produits de fission de masse 136 est respectivement de 38 et 49 MeV dans le zirconium et la zircone ( $\Delta E = E_e - E_d$ ).

- l'ion est un « fragment léger » de fission et c'est le cas des ions de masse 90. L'énergie d'émission de ce PF est 101 MeV, les énergies détectées sont 68,6 et 51,0 MeV, ce qui conduit à des énergies déposées de 32,4 et 50 MeV respectivement pour le zirconium et la zircone.

En ce qui concerne l'épaisseur des échantillons, deux cas sont à considérer :

- A l'ILL, une très grande partie des produits de fission traversent l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon est de 2  $\mu\text{m}$  de zirconium en début d'expérience et de 3,1  $\mu\text{m}$  d'oxyde en fin d'expérience.

- Au GANIL, tous les ions  $^{129}\text{Xe}$  sont arrêtés dans l'échantillon. Dans ce cas, l'épaisseur dans laquelle les ions déposent leur énergie correspond à leur parcours projeté. SRIM-2003 nous permet de déterminer ces valeurs :

- parcours des ions xénon 129 dans le zirconium : 5,7  $\mu\text{m}$ .
- parcours des ions xénon 129 dans la zircone : 5,4  $\mu\text{m}$ .

Le débit de dose  $\dot{D}$  a été calculé à l'aide de l'expression suivante :

$$\dot{D} = \frac{\Phi \times \Delta E}{\rho \times e} \quad (23)$$

avec :

- $\dot{D}$  : Débit de dose (en  $\text{MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
- $\Phi$  : Flux de particules (en  $\text{particule} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
- $\Delta E$  : Energie déposée dans le zirconium par un ion (en MeV/ion).
- $\rho$  : Masse volumique du matériau considéré (en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).
- $e$  : Epaisseur de l'échantillon (en cm).

Le tableau 27 résume les différents paramètres nécessaires afin de d'effectuer le calcul ci-dessus. Il donne aussi les valeurs des différents débits de dose obtenus au GANIL et à l'ILL dans la zircone et dans le zirconium.

Ces résultats expérimentaux mettent en évidence que les débits de dose, lors des expériences ILL, pour les fragments de fission de masse 90 et 136 sont très proches. Ceci s'explique parce que les pouvoirs d'arrêt pour l'énergie d'émission la plus probable des produits de fission (expression (4), Chapitre I, paragraphe I.3.3.) ont des valeurs voisines. Ceci est vrai pour l'ensemble des produits de fission comme le montre le tableau 28.

Matériau étudié	Grandeurs	GANIL	ILL	
			A = 90	A = 136

Zr	$\Phi$ (particule.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	2,6x10 <sup>10</sup>	10 <sup>11</sup>	
	$\Delta E$ (MeV/ion)	50	32,4	38,0
	$\rho$ ( g.cm <sup>-3</sup> )	6,5	6,5	
	e ( $\mu$ m)	5,7	2	
	$\dot{D}$ (MeV.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	<b>3,5x10<sup>14</sup></b>	<b>2,5x10<sup>15</sup></b>	<b>2,9x10<sup>15</sup></b>
ZrO <sub>2</sub>	$\Phi$ (particule.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	2,6x10 <sup>10</sup>	10 <sup>11</sup>	
	$\Delta E$ (MeV/ion)	50	50	49,0
	$\rho$ ( g.cm <sup>-3</sup> )	5,6	5,6	
	e ( $\mu$ m)	5,4	3,1	
	$\dot{D}$ (MeV.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	<b>4,3x10<sup>14</sup></b>	<b>2,9x10<sup>15</sup></b>	<b>2,8x10<sup>15</sup></b>

**Tableau 27 :** *Résumé des différents paramètres nécessaires au calcul des débits de dose.*

Masse	Z	Elément	Energie d'émission la plus probable (MeV)	Pouvoir d'arrêt calculé par SRIM (MeV.mg <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
80	34	Se	109	23,3
90	40	Zr	101	24,2
117	49	In	82	25,3
136	56	Ba	70	23,9
150	62	Sm	60	22,6

**Tableau 28:** *Pouvoirs d'arrêt du zirconium pour différentes masses de produits de fission.*

Les débits de dose mesurés pour les masses 90 et 136 sont donc valables pour l'ensemble des produits de fission ayant traversés la feuille.

En conclusion, on constate que le débit de dose à l'ILL est supérieur d'un ordre de grandeur à celui du GANIL. L'hypothèse d'un accroissement de la vitesse d'oxydation aux débits de dose élevés n'est donc pas plausible. Toutefois, ce calcul ne tient pas compte du type d'interaction de la particule avec la matière. Or, au GANIL, étant donné que tous les ions s'arrêtent dans la cible, le pouvoir d'arrêt nucléaire joue un rôle plus important qu'à l'ILL. Nous avons donc calculé le nombre moyen de lacunes créées par les irradiations au GANIL et à l'ILL afin d'évaluer leur rôle sur l'oxydation du zirconium.

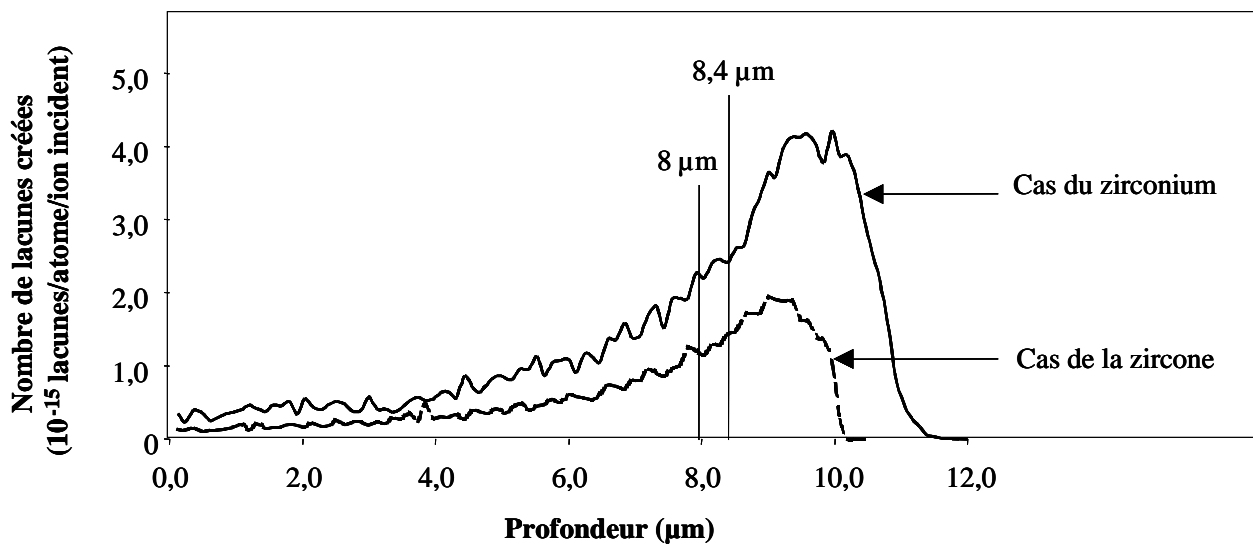
## *.V.2.Effet du nombre moyen de lacunes créées sur l'oxydation du zirconium*

L'évaluation du nombre moyen de défauts créés par les irradiations à l'ILL et au GANIL a été effectuée à l'aide de SRIM-2003.

### *.V.2.1.Evaluation du nombre de défauts créés à l'ILL*

A l'ILL, l'irradiation par les produits de fission est réalisée par l'ensemble de la distribution en masse des produits de fission : de 70 à 160 uma (voir chapitre I). Il y a autant de fragments « légers » que de fragments « lourds » irradiant la feuille de zirconium. Nous avons considéré que les dégâts créés par les produits de fission de masse moyenne 117 (nous avons utilisé pour les calculs le  $^{117}\text{In}$ ) sont représentatifs du nombre moyen de défauts créés par l'irradiation de l'ensemble de la distribution en masse des PF. Selon l'expression (4) obtenue dans le chapitre I, l'énergie cinétique moyenne d'émission du PF de masse 117 est 82,5 MeV.

La distribution de lacunes formées dans le zirconium et la zircone par des ions indium de masse 117 d'énergie cinétique 82,5 MeV est calculée en fonction de la profondeur par SRIM-2003 (figure 61).



**Figure 61:** Nombre de lacunes formées dans la zircone en fonction de la profondeur par des ions  $^{117}\text{In}$  de 82,5 MeV calculées par SRIM-2003.

Dans le calcul du débit de dose, nous n'avons considéré que les fragments de fission émis perpendiculairement à la cible. Nous allons maintenant essayer d'estimer l'influence de l'isotropie d'émission des produits de fission. Définissons un angle  $\alpha$  comme étant l'angle

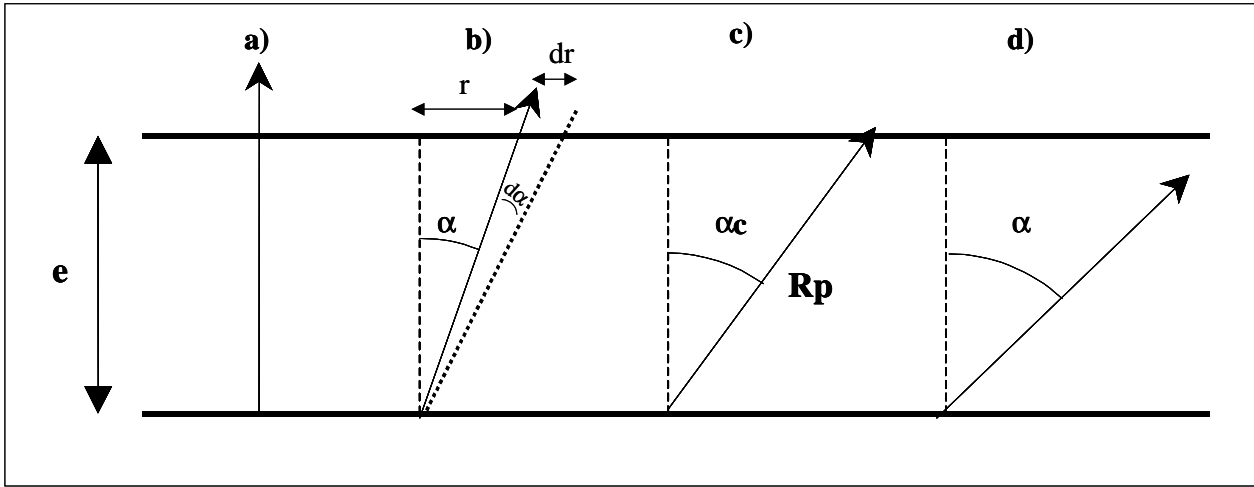
formé entre le trajet le plus court de l'ion (trajectoire normale aux faces de la feuille) et le trajet aléatoire de l'ion dans la zircone. Il existe un angle critique  $\alpha_c$  à partir duquel les produits de fission sont tous arrêtés dans l'échantillon (voir figure 62). Il est défini par la relation (24) :

$$\cos \alpha_c = \frac{e}{Rp} \quad (24)$$

avec : •  $e$  : épaisseur de la feuille.

•  $Rp$  : parcours projeté des  $^{117}\text{In}$  : 8,4 et 8  $\mu\text{m}$  respectivement dans le cas du zirconium et de la zircone.

L'expression (24) conduit à des angles  $\alpha_c$  valant 67 et 76° respectivement dans le cas de la zircone et du zirconium.



**Figure 62:** Exemple schématique de quatre trajectoires des ions dans la feuille de zirconium : a) dans le cas où  $\alpha = 0$ . b) dans le cas où  $0 < \alpha < \alpha_c$ . c) dans le cas où  $\alpha = \alpha_c$ . d) dans le cas où  $\alpha_c < \alpha < 90^\circ$ .

Afin de pouvoir connaître le nombre moyen de lacunes formées par l'irradiation de produits de fission à l'ILL, il est nécessaire de tenir compte de l'incidence  $\alpha$  des ions. Pour cela, nous avons fixé un pas  $d\alpha$  de  $1^\circ$ . Pour chaque pas  $d\alpha$  sur l'intervalle  $0 \leq \alpha \leq \alpha_c$ , l'épaisseur  $x$  traversée par un ion est connue grâce à l'expression (25) :

$$x = \frac{e}{\cos(k.d\alpha)} \quad (25)$$

avec :  $k.d\alpha = \alpha$  ( $k$  étant un entier compris entre 0 et 67 dans le cas de la zircone et compris entre 0 et 76 pour le zirconium).

Par ailleurs, il est nécessaire de prendre en compte l'angle solide représentatif du pas  $d\alpha$  (comme défini sur la figure 62b). L'angle solide  $d\Omega$  s'exprime par :

$$d\Omega = \frac{2.\pi.r.\cos \alpha.dr}{x^2} \quad (26)$$

avec  $d\alpha$ ,  $r$  et  $dr$  définis sur la figure 62b.

Comme  $x.d\alpha = dr.\cos \alpha$ , (26) devient (27) :

$$d\Omega = \frac{2.\pi.r}{x}.d\alpha = 2.\pi.\sin \alpha.d\alpha \quad (27)$$

En prenant en compte la proportion de l'angle solide considéré lorsque  $x < R_p$ , on peut écrire l'expression (28) :

$$\frac{n}{2.\pi}.d\Omega = n.\sin \alpha.d\alpha \quad (28)$$

avec  $n$  le nombre de particules émises dans le demi-espace  $2\pi$ .

Pour chaque épaisseur  $x$ , le nombre moyen de lacunes formées  $\bar{N}_l(\alpha)$  pour un ion xénon (c'est à dire pour  $n = 1$ ) est déduit de la figure 61. Si  $\alpha > \alpha_c$ , alors l'ion est arrêté dans la zircone, et le nombre moyen de lacunes créées dans ce cas est  $\bar{N}_{lT}$ . Le nombre moyen de lacunes  $\bar{N}_{ILL}$  formées à l'ILL par irradiation de produits de fission est donc obtenu par l'expression (29) :

$$\bar{N}_{ILL} = \frac{\Delta i.\bar{N}_{IT} + \sum_{\alpha=0}^{\alpha=\alpha_c} \bar{N}_l(\alpha). \frac{d\Omega}{2.\pi}}{\Delta I} = \frac{\Delta i.\bar{N}_{IT} + \sum_{\alpha=0}^{\alpha=\alpha_c} \bar{N}_l(\alpha).\sin \alpha.d\alpha}{\Delta I} \quad (29)$$

avec :

- Cas de la zircone : -  $\Delta i$  : nombre d'intervalles compris entre 68 et 90 soit 22.  
-  $\Delta I$  : nombre d'intervalles compris entre 0 et 90 soit 90.
- Cas du zirconium : -  $\Delta i$  : nombre d'intervalles compris entre 77 et 90 soit 13.  
-  $\Delta I$  : nombre d'intervalles compris entre 0 et 90 soit 90.

Dans notre étude,  $\bar{N}_{ILL}$  vaut :

$$\bar{N}_{ILL,Zr} = 5,5 \times 10^{-16} \text{ lacune/atome/ion incident dans le zirconium.}$$

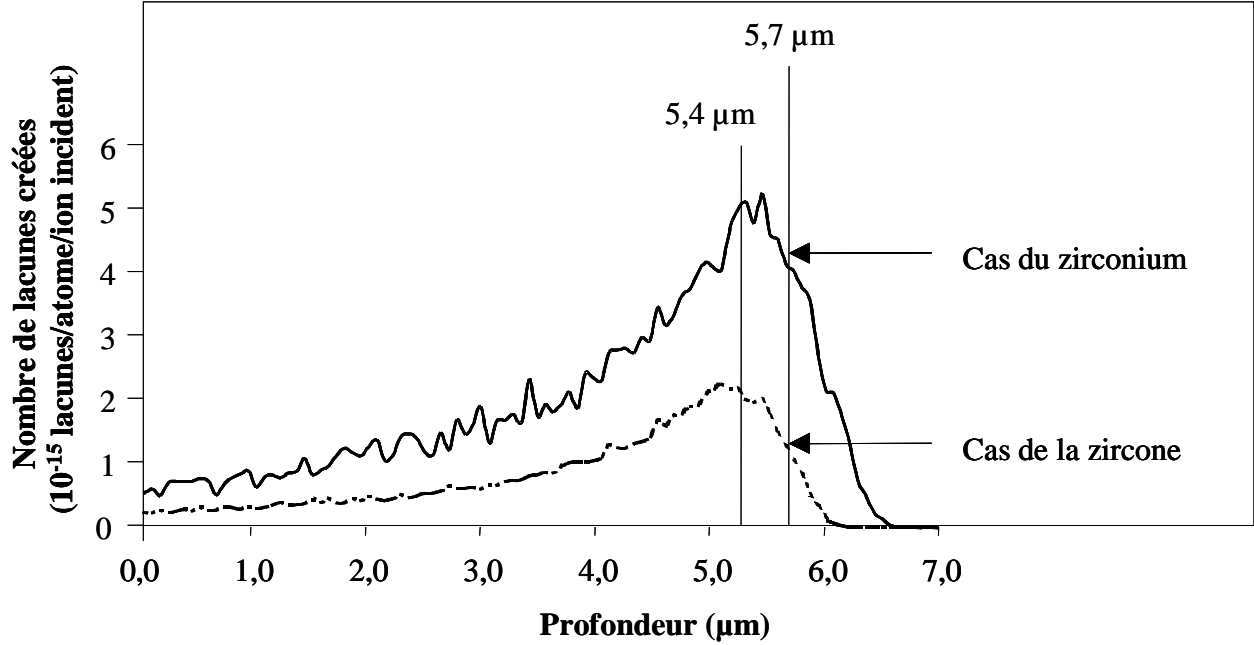
$$\bar{N}_{ILL,ZrO_2} = 6,1 \times 10^{-16} \text{ lacune/atome/ion incident dans la zircone.}$$

ce qui conduit à un nombre moyen de défauts formés  $\bar{N}_{ILL}$  de  **$5,8 \times 10^{-16}$  lacune/atome/ion incident.**

#### .V.2.2.Evaluation du nombre de défauts créés au GANIL

Au GANIL, nous avons estimé le nombre moyen de lacunes créées par l'irradiation de  $^{129}\text{Xe}$  de 50 MeV. Le parcours projeté des ions xénon à cette énergie est respectivement de 5,4  $\mu\text{m}$  et 5,7  $\mu\text{m}$  pour la zircone et pour le zirconium.

Les distributions de lacunes formées par l'irradiation d'ions xénon de 50 MeV dans le zirconium et dans la zircone en fonction de la profondeur sont tracées sur la figure 63.



**Figure 63:** Nombre de lacunes formées dans la zircone et le zirconium en fonction de la profondeur par des ions  $^{129}\text{Xe}$  de 50 MeV calculé par SRIM-2003.

Les nombres moyens de lacunes créées  $\bar{N}_{G,Zr}$  et  $\bar{N}_{G,ZrO_2}$  au GANIL sont déduits de la figure 63, et leurs valeurs sont :

$$\bar{N}_{G,Zr} = 2,9 \times 10^{-15} \text{ lacune/atome/ion incident.}$$

$$\bar{N}_{G,ZrO_2} = 1,2 \times 10^{-15} \text{ lacune/atome/ion incident.}$$

soit  $\bar{N}_G = 2 \times 10^{-15} \text{ lacune/atome/ion incident.}$

Pour cette estimation, nous avons pris en compte l'ensemble des défauts créés par les ions xénon lors de leur arrêt dans le zirconium. G. M. Hood [70] a publié le coefficient de diffusion des lacunes dans  $\alpha\text{-Zr}$ . A 480°C, il vaut  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  environ. A l'aide de l'expression (15) paragraphe II.2, le temps nécessaire aux lacunes pour parcourir 6  $\mu\text{m}$  dans le zirconium peut être calculé, et il vaut 0,4 s. Les lacunes implantées à 5  $\mu\text{m}$  de profondeur peuvent donc influencer la progression d'un front d'oxydation à moins de 2  $\mu\text{m}$  de profondeur.

Ces simulations montrent donc que le nombre de défauts créés lors de l'irradiation GANIL est plus important qu'à l'ILL d'un facteur R égal à 3,4. La différence de vitesse d'oxydation pourrait être liée au nombre global de défauts créés durant les irradiations. Une expérience est prévue pour étayer cette hypothèse.

## **.VIBilan des résultats**

La comparaison des cinétiques d'oxydation thermique, sous irradiation de  $^{129}\text{Xe}$  et en conditions réacteur (ILL) mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression met en évidence :

- une oxydation parabolique pour les cinétiques thermiques, et linéaire pour les cinétiques sous irradiation. Cette différence a été attribuée à l'accélération de la diffusion d'oxygène dans les couches d'oxyde formé sous l'effet de l'irradiation.

- une influence éventuelle du nombre de défauts créés sur la vitesse d'oxydation, et ce sur la totalité de l'épaisseur irradiée alors que l'oxydation s'opère par la surface de l'échantillon.

- la confirmation de l'influence très prédominante des produits de fission sur l'oxydation en conditions réacteur par rapport aux autres types de rayonnement ( $n$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

Nous allons maintenant étudier l'effet des irradiations sur la diffusion de l'uranium dans la zircone et le zirconium.





## Chapitre IV : Etude de la diffusion thermique de l'uranium dans le zirconium et dans la zircone

Rappelons que dans le but de simuler l'évolution de la gaine de combustible en conditions réacteur, des expériences à l'ILL ont été réalisées. Nous avons ainsi pu mesurer le coefficient de diffusion de l'uranium dans la zircone sous irradiation avec un flux de  $10^{11}$  PF.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, un flux de neutrons de  $5 \times 10^{14}$  n.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, et sous une forte irradiation  $\gamma$ . L'uranium pouvant migrer dans le Zircaloy-4 non oxydé, il nous a paru nécessaire de comparer le coefficient apparent de diffusion sous irradiation dans la zircone avec la diffusivité thermique de l'uranium dans la zircone et dans le zirconium. Nous avons donc entrepris ces mesures.

A notre connaissance, il n'y a pas de données bibliographiques concernant la diffusion thermique des actinides dans la zircone. Par contre des recherches ont été publiées sur la diffusion des actinides dans les métaux et dans des céramiques nucléaires (UO<sub>2</sub>, UC,...). [36, 37, 38, 39, 71, 72] La technique employée est un suivi de l'évolution de l'émission  $\alpha$  issue d'un traceur actinide dans un métal en fonction de la température de recuit. La limite de mesure des coefficients de diffusion de cette méthode est de  $5 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour des températures comprise entre 700 et 1000°C.

La méthode utilisée dans notre étude est le couplage implantation ionique/analyse par faisceaux d'ions. L'uranium 238 est implanté en surface d'échantillons de zircone ou de zirconium. Ceux-ci sont ensuite recuits à différentes températures, et l'évolution du profil de l'uranium implanté se fait à l'aide de la rétrodiffusion élastique coulombienne (RBS). Ce couplage permet de déterminer les coefficient de diffusion thermique de l'uranium dans les matrices étudiées.

Par ailleurs, afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la diffusion de l'uranium, des techniques d'analyse de surface complémentaires ont été mises en œuvre. Il s'agit de techniques de diffraction de rayon X rasants et de spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Ce chapitre est construit de la façon suivante :

- La première partie récapitule le protocole expérimental utilisé. Elle décrit la préparation des échantillons, la mise en œuvre du couplage implantation ionique/RBS ainsi que la recherche des conditions de recuit optimales de température et de pression pour l'étude de la diffusion de l'uranium.

- Dans la seconde partie, la diffusion de l'uranium dans le zirconium est étudiée.

- Dans la troisième partie, les résultats concernant la diffusion de l'uranium dans la zircone sont présentés.

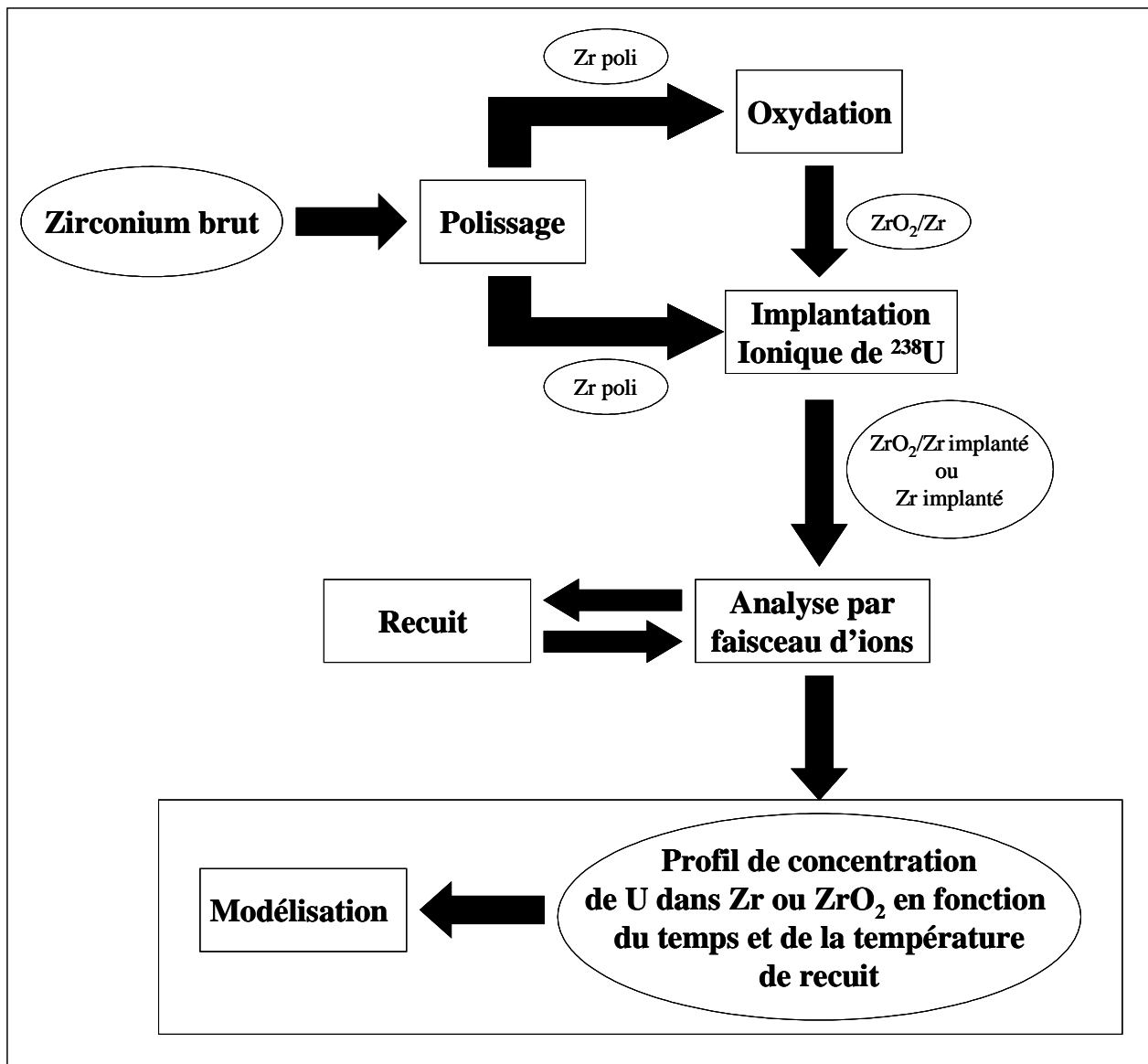
## **.I Protocole expérimental :**

Des échantillons de zirconium (notation utilisée : Zr) et de zirconium oxydé (notation utilisée :  $\text{ZrO}_2/\text{Zr}$ ) ont été implantés en uranium 238 à différentes profondeurs.

Pour cette étude, la méthodologie suivante a été élaborée :

- préparer des échantillons qui offrent, en première approche, une représentativité de la face interne de la gaine.
- introduire, par implantation ionique en surface des échantillons, des ions uranium en quantité voulue.
- soumettre ces échantillons à des recuits thermiques permettant d'étudier la diffusion de l'uranium dans le matériau considéré.

La figure 64 récapitule les différentes phases du mode opératoire utilisé.



**Figure 64 :** *Récapitulatif du mode opératoire.*

Nous allons tout d'abord expliquer la façon dont les échantillons ont été préparés, du polissage à l'implantation de l'uranium, en passant par l'oxydation des échantillons ZrO<sub>2</sub>/Zr. Les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions utilisées (RBS et NBS) vont ensuite être détaillées, ainsi que les différents types de recuits. Enfin, cette partie se terminera par la détermination des conditions optimales de températures et de pression nécessaires au recuits des échantillons de Zr et de ZrO<sub>2</sub>/Zr.

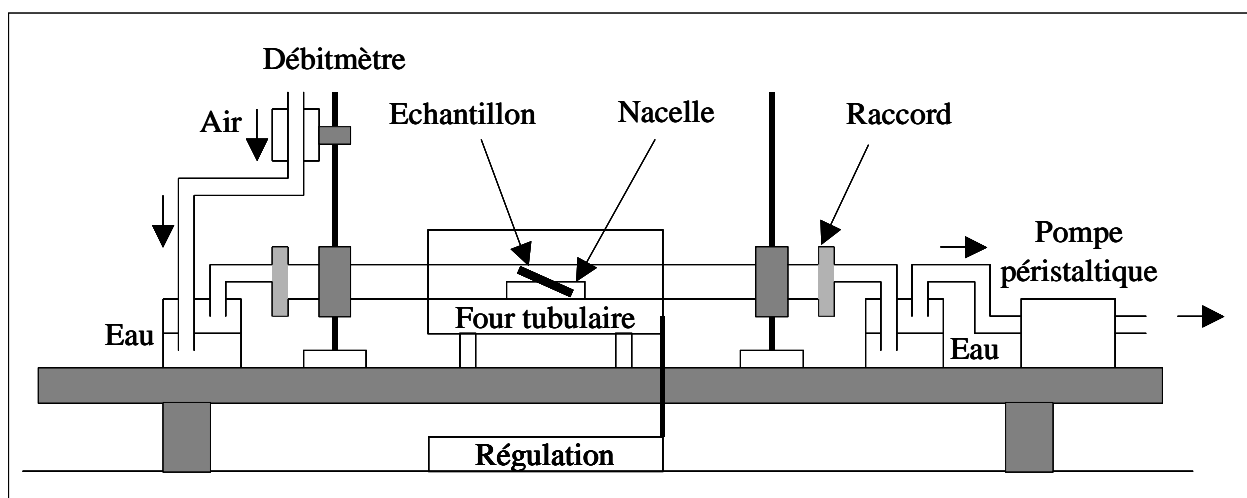
### *.1.1.Préparation des échantillons*

Tout d'abord, il est nécessaire de préparer les échantillons de Zr et de ZrO<sub>2</sub>/Zr. Ces deux types d'échantillons ont pour matériau de départ des plaques de zirconium de 1 mm

d'épaisseur. Des carrés de 1 cm<sup>2</sup> sont découpés dans ces plaques et sont polis comme indiqué dans le chapitre III, paragraphe II.1.1.

Soit l'échantillon est destiné aux études de diffusion de l'uranium dans le zirconium, et dans ce cas l'échantillon poli est implanté en uranium.

Soit l'échantillon est destiné à l'étude de la diffusion dans la zircone, dans ce cas il est recuit afin d'obtenir un oxyde de surface pré-transitoire dans lequel l'uranium sera implanté. Cet oxyde doit être préparé à une température inférieure à 500°C pour ne pas modifier l'état métallurgique de la matrice. Placé dans un four tubulaire, il est maintenu à 450°C à l'air pendant 5 h dans une nacelle en alumine. La température est contrôlée par un thermocouple de type K. Une circulation d'air à flux constant est induite à un débit de 60 mL.min<sup>-1</sup> pour assurer une bonne reproductibilité de l'oxydation. La figure 65 présente un schéma du montage utilisé pour l'oxydation à l'air du zirconium.

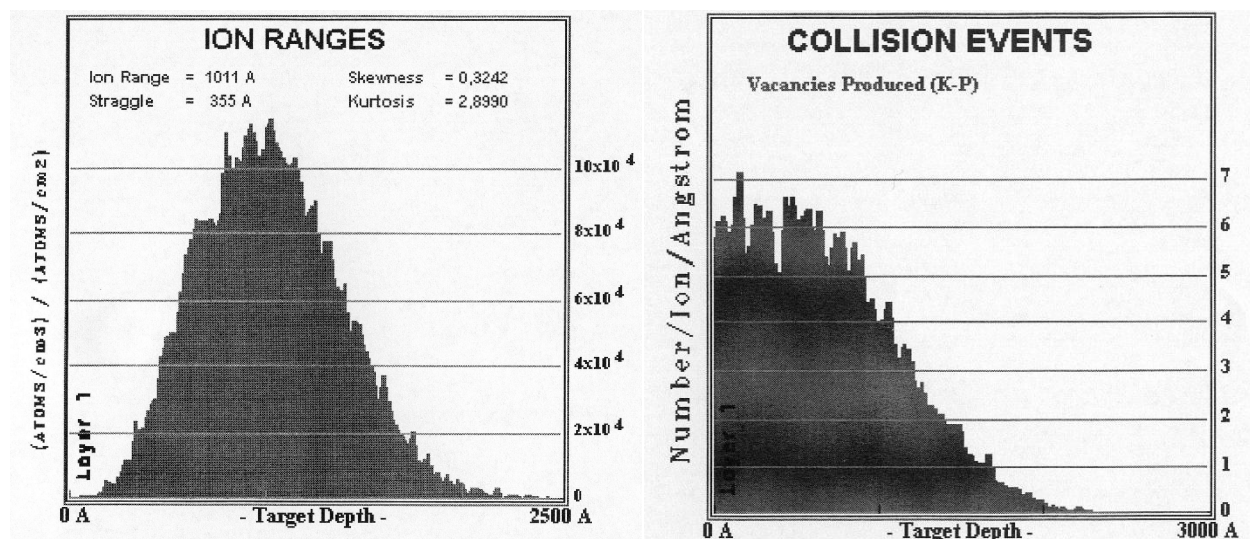


**Figure 65 :** Schéma du montage pour l'oxydation des échantillons.

### *.1.2. Implantation ionique de l'uranium 238*

Les implantations ioniques d'uranium ont été effectuées à l'aide de l'implanteur-séparateur d'isotopes de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) (voir annexes).

Afin de simuler les phénomènes d'interaction des ions avec la matière suivant nos conditions expérimentales, l'emploi d'un code de calcul est nécessaire. Notre choix s'est porté sur SRIM-2003 (the Stopping and Range of Ions in Matter). Le principe de SRIM [24] consiste à simuler, par une méthode de type « Monte-Carlo », chaque événement survenant au cours de la cascade de collisions. Cette simulation nous informe ainsi sur la distribution de l'espèce implantée. La figure 66 présente un exemple donné par SRIM d'un profil de concentration d'uranium dans du zirconium ainsi que l'évaluation des dommages induits par l'implantation.



**Figure 66 :** Exemple d'un profil d'uranium implanté à 800 keV dans du zirconium (figure de gauche), ainsi que le profil de concentration de lacunes produites par l'implantation de l'uranium dans le zirconium (figure de droite).

L'uranium 238 que nous avons implanté provient d'une pastille issue d'un barreau d'uranium métal appauvri. Cette pastille nous a été donnée par Eric Simoni, professeur à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay. Des précautions sont à prendre lors de la manipulation de l'uranium métal. Il s'enflamme spontanément à l'air lorsqu'il est finement divisé. La pastille a donc été découpée sous l'eau. De plus, les deux principaux isotopes de l'uranium (235 et 238) sont des émetteurs  $\alpha$ . Afin d'éviter de contaminer définitivement l'implanteur, la chambre d'extraction a été chemisée et une chambre d'aimant dédiée à l'uranium a été réalisée. Dans le but d'éviter la contamination interne des intervenants, les rejets des pompes ont été piégés. A la fin des opérations d'implantation, les lubrifiants des pompes ont été remplacés et conditionnés par le service de radioprotection selon les normes en vigueur.

Le tableau 29 récapitule les énergies d'implantation et les doses choisies, ainsi que les valeurs des parcours moyens  $R_p$  et des dispersions  $\sigma$  de l'uranium implanté dans le zirconium et la zircone, d'après le calcul SRIM-2003.

Matrice implantée	Zirconium		Zircone	
Energie d'implantation (keV)	400	800	400	800
$R_p$ (nm)	58	101	59	102
$\sigma$ (nm)	19	30	16	25
Dose d'implantation (at.cm <sup>-2</sup> )	5x10 <sup>15</sup>	10 <sup>16</sup>	5x10 <sup>15</sup>	10 <sup>16</sup>
	10 <sup>16</sup>			

**Tableau 29 :** Conditions d'implantation de l'uranium dans le zirconium et la zircone.

Les concentrations atomiques théoriques (issus de SRIM) au maximum des profils sont résumées dans le tableau 30.

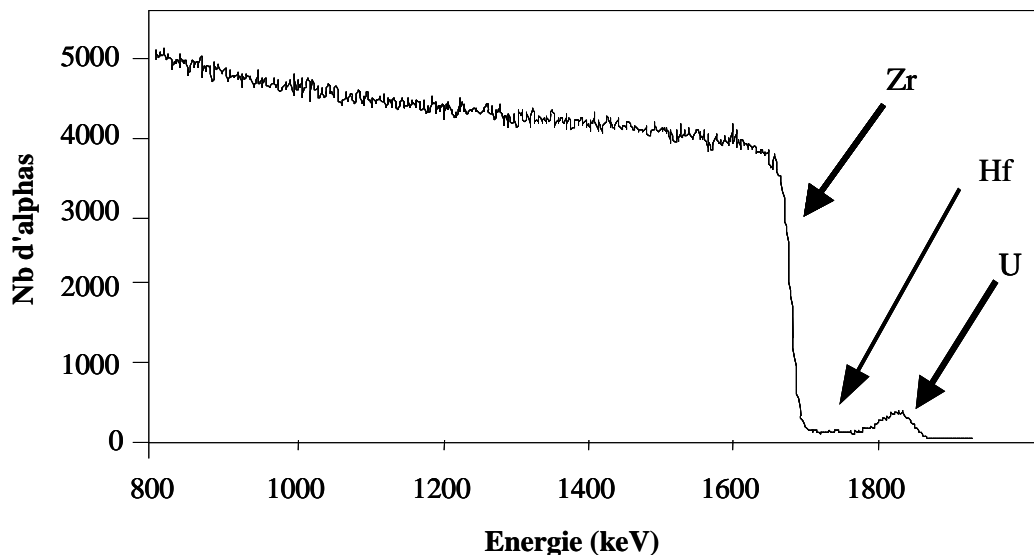
Caractéristiques de l'implantation	Concentration au maximum du profil (at%)
400 keV $5 \times 10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup>	1,0 – 1,6
400 keV $10^{16}$ at.cm <sup>-2</sup>	3,2 – 3,8
800 keV $10^{16}$ at.cm <sup>-2</sup>	1,5 – 1,8

**Tableau 30 :** Concentrations atomiques de l'uranium implanté au maximum des profils.

### .I.3.Analyse par faisceaux d'ions

#### .I.3.1.Mesure des profils de concentration de l'uranium par RBS.

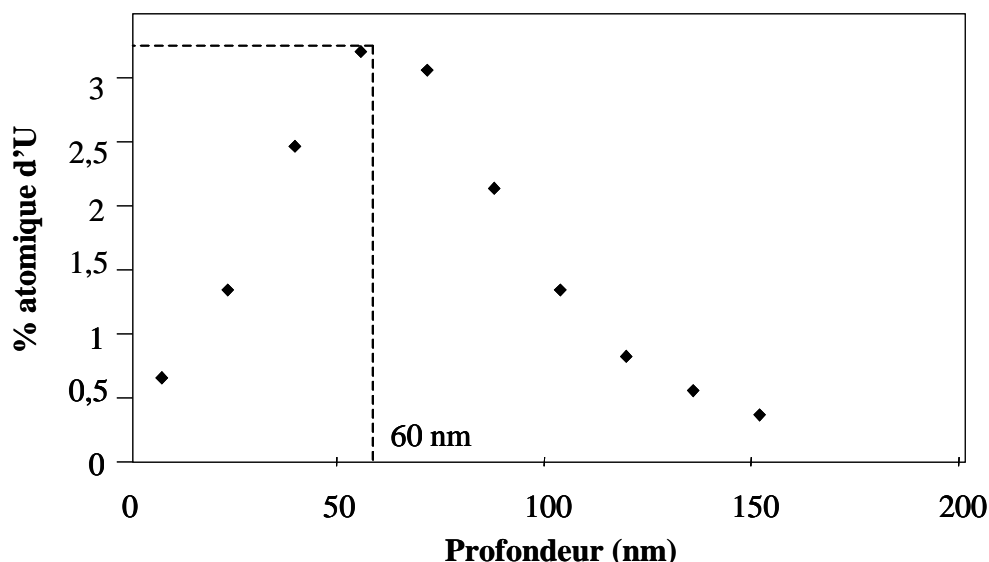
Le principe de cette méthode a été décrit dans l'annexe 1. L'uranium implanté ayant une masse supérieure à celle du zirconium ou celle des éléments constituant la zircone, les variations du profil d'implantation en fonction des conditions de recuits sont facilement observables. A titre d'illustration, la figure 67 représente un spectre expérimental de zirconium implanté en uranium à une énergie de 400 keV, l'énergie des  $\alpha$  lors des analyses étant de 3 MeV.



**Figure 67 :** Spectre RBS ( $E_\alpha = 3$  MeV) d'un échantillon de zirconium implanté à 400 keV pour une dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Il faut toutefois noter la présence sur les spectres de l'hafnium, principale impureté du zirconium à une concentration de l'ordre de 0,4 % atomique.

Après traitement des spectres bruts, les profils de distribution de l'uranium, c'est à dire leurs concentrations atomiques en fonction de la profondeur, sont tracés. Le profil de concentration obtenu pour le spectre présenté figure 67 est représenté sur la figure 68. La concentration au maximum est de 3,2 at%, et la profondeur correspondante est 60 nm. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs théoriques données par SRIM.



**Figure 68 :** Profil de distribution de l'uranium implanté obtenu après traitement du spectre RBS expérimental présenté figure 67.

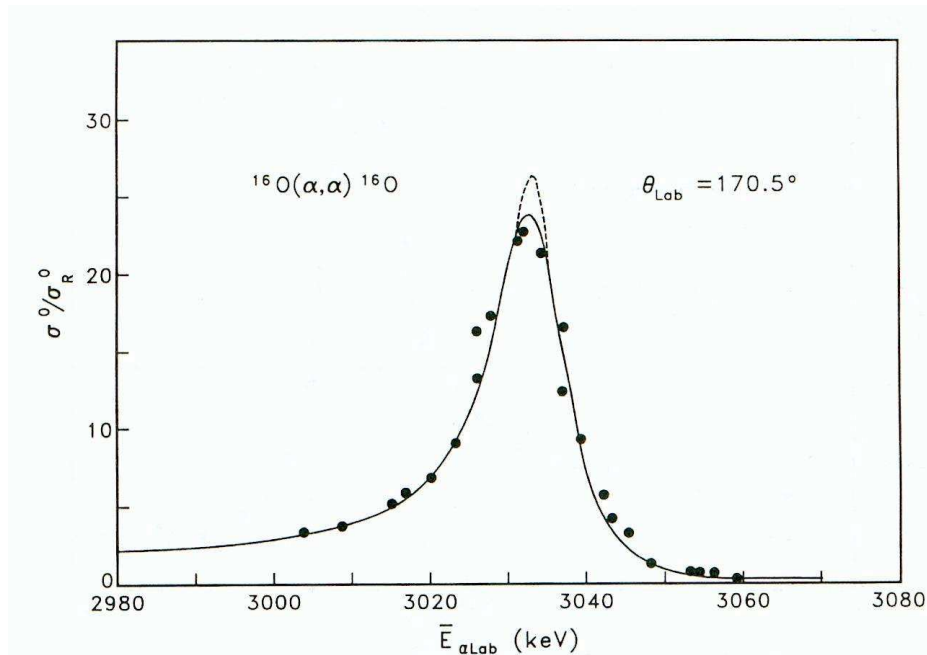
### .I.3.2. Etude de la contamination en oxygène des échantillons de zirconium par NBS (Nuclear Backscattering Spectroscopy) :

Cette méthode va nous permettre de mettre en évidence rapidement la présence d'oxygène dans les échantillons de Zr. En effet, elle permet d'analyser un élément léger dans une matrice lourde. Le principe est le même que celui de la RBS, car le choc reste élastique, et le phénomène de diffusion existe toujours, le projectile et la particule détectée étant identiques. Toutefois, la section efficace différentielle n'est plus de type Rutherford car les interactions ne sont plus coulombiennes. En effet, si l'énergie de la particule incidente est supérieure à la barrière coulombienne alors l'interaction nucléaire peut intervenir. Dans le cas des éléments légers, cette barrière coulombienne est franchie pour une particule d'énergie incidente de quelques MeV.

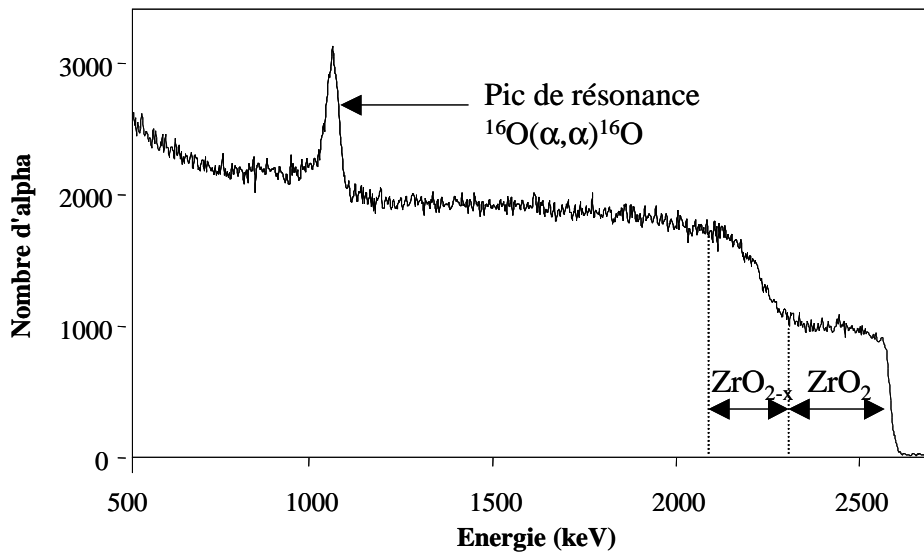
Dans le cas de la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ , si l'énergie de la particule incidente permet de former le noyau composé  $^{20}\text{Ne}$  dans un état d'énergie correspondant à l'alimentation du niveau à 7,16 MeV, la section efficace de la réaction devient très importante, on a alors résonance. La section efficace de rétrodiffusion des  $\alpha$  sur l'oxygène est présentée figure 69 en fonction de l'énergie incidente des particules  $\alpha$  pour une énergie variant de 2,98 à 3,08 MeV [73]. On constate que pour une énergie de 3,034 MeV, la fonction d'excitation présente une résonance



conduisant à une section efficace 25 fois plus importante que la section efficace Rutherford. Ainsi, en utilisant des  $\alpha$  incidents de 3,034 MeV, on analyse aisément l'oxygène en surface du zirconium. Un exemple d'un tel spectre NBS est présenté sur la figure 70



**Figure 69 :** Evolution de la section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$  en fonction de l'énergie cinétique des  $\alpha$  incidents [73].

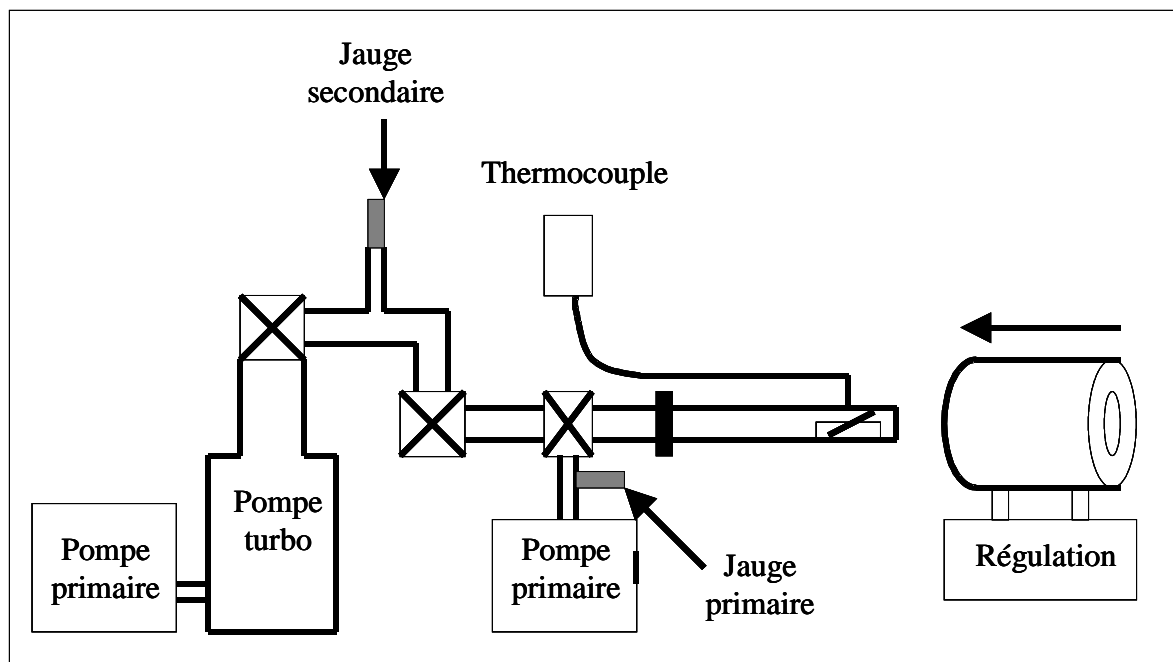


**Figure 70:** Spectre NBS d'un étalon de zircone obtenue à 3,05 MeV.

#### *.I.4.Détermination des conditions expérimentales optimales de pression et de température pour l'étude de la diffusion de l'uranium*

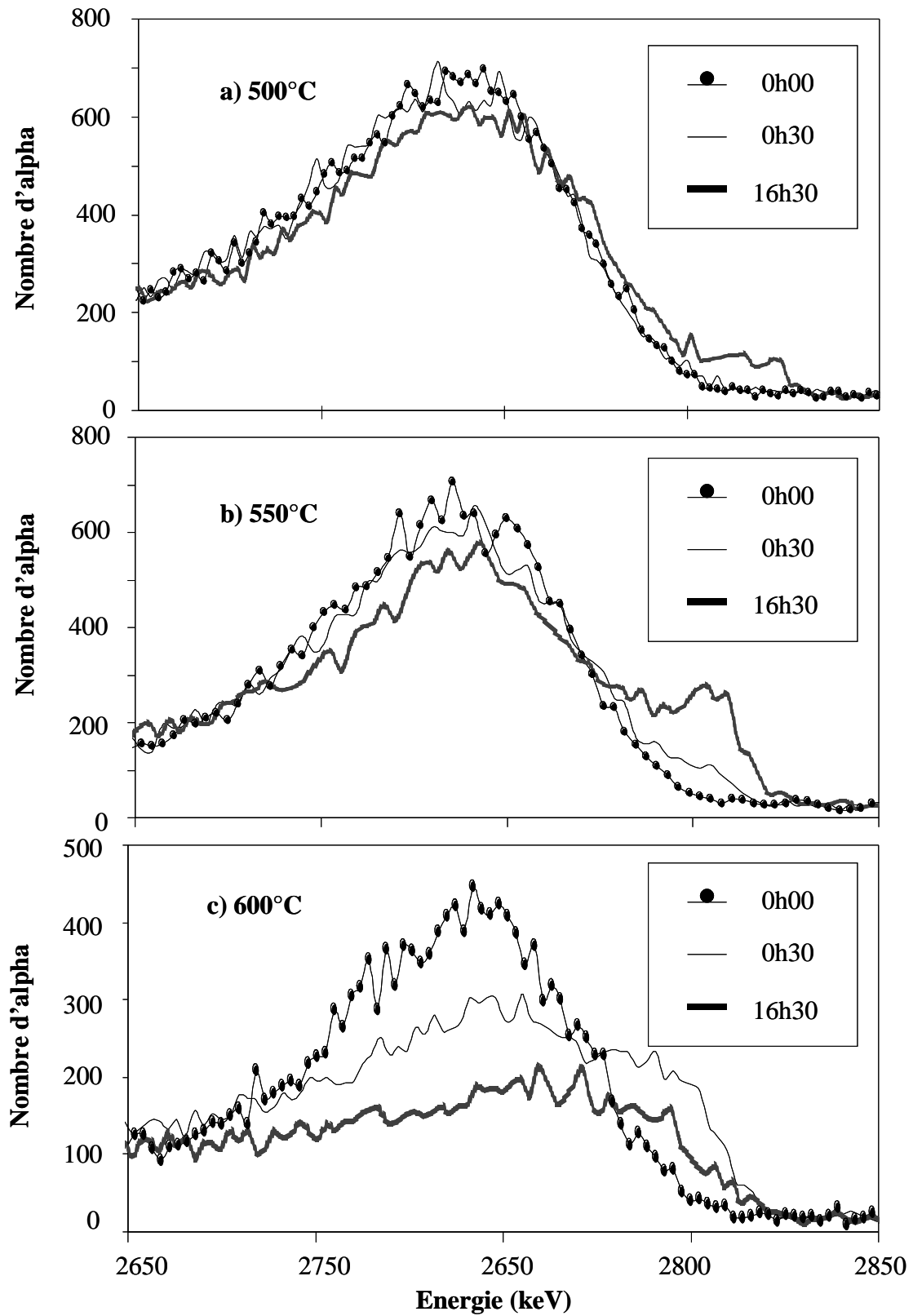
##### *.I.4.1.Cas de la diffusion de l'uranium dans le zirconium*

Lors de l'étude de la diffusion, il est nécessaire de ne pas générer de modification chimique de la matrice. Or, le zirconium est un métal particulièrement avide d'oxygène. Afin d'éviter le phénomène d'oxydation du zirconium lors des recuits, il est nécessaire que ceux-ci soient réalisés sous un bon vide. Le dispositif mis en place est présenté sur la figure 71. L'échantillon est mis dans une nacelle en acier inoxydable puis est introduit dans le tube. L'ensemble est mis sous pompage jusqu'à atteindre le vide secondaire limite de la pompe turbomoléculaire ( $10^{-5}$  Pa). Le four est ensuite installé autour du tube afin de commencer le recuit. Les recuits ont été effectués entre 450 et 600°C. En fin de recuit, le tube est refroidi par un ventilateur jusqu'à la température ambiante, avant d'être ouvert pour récupérer l'échantillon.



**Figure 71 :** Montage utilisé pour effectuer les recuits sous vide du zirconium.

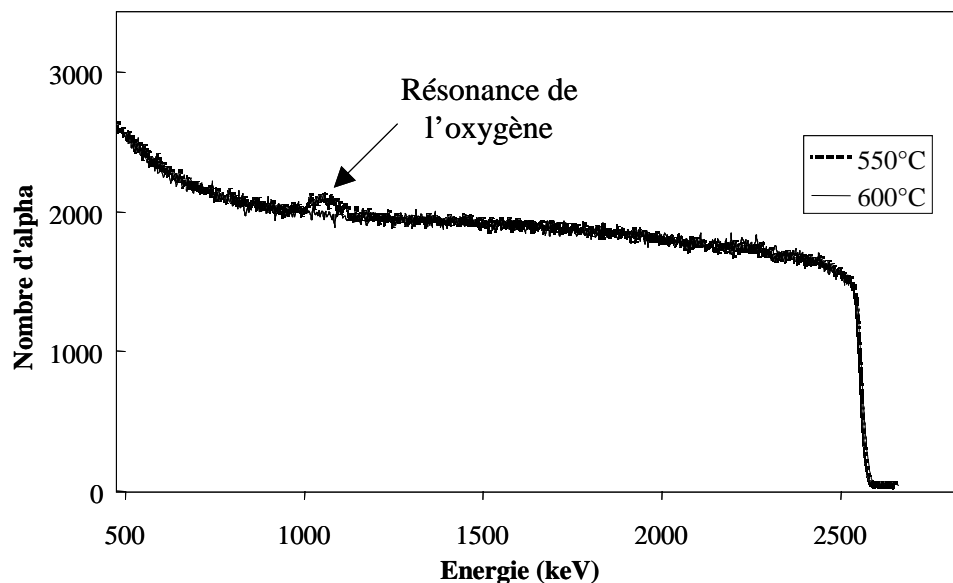
La figure 72 présente les spectres RBS obtenus avec des échantillons de zirconium implantés en uranium à 800 keV, avec une dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> pour des temps de recuit allant de 0 et 20 h et à des températures de 500, 550 et 600°C. Ces spectres montrent l'apparition d'un pic vers les hautes énergies au cours du temps pour les recuits effectués à 500 et 550°C, alors qu'à 600°C l'ensemble de la distribution est transportée vers la surface. Ces résultats traduisent une accumulation de l'uranium en surface du zirconium (pour les températures de 500 et 550°C) et un déplacement par transport de l'ensemble de la distribution vers la surface à 600°C.



**Figure 72:** Evolution de la distribution d'uranium 238 en fonction du temps de recuit pour des échantillons implanté à 800 keV à la température de : a) 500°C, b) 550°C et c) 600°C.

L'accumulation en surface de l'uranium pour les températures de 500 et 550°C pourrait s'expliquer par le fait que la couche d'oxyde naturelle en surface du zirconium joue le rôle de barrière à la diffusion. A 600°C, la mobilité apparente de l'uranium pourrait s'expliquer par la dissolution de cette couche d'oxyde. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons analysé ces échantillons par NBS en tirant parti de la résonance à 3,034 MeV de la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ .

La figure 73 présente les spectres obtenus ( $E\alpha = 3,05 \text{ MeV}$ ) sur des échantillons de zirconium recuits pendant 20 h. Pour raison de clarté, seuls les résultats pour les températures de 550 et de 600°C sont tracés sur cette figure.



**Figure 73:** Spectres NBS ( $E\alpha = 3,05 \text{ MeV}$ ) d'échantillons de zirconium recuits pendant 20h aux températures de 550 et 600°C.

L'évolution des spectres est différente pour les deux échantillons. A 550°C, un pic à 1100 keV environ est observé. Ce signal est caractéristique de la présence d'oxygène et permet de déduire l'épaisseur d'oxyde présent en surface du zirconium. Il est à noter que ce pic n'est pas présent lors des recuits à la température de 600°C.

Les épaisseurs de zircone obtenues sont résumées dans le tableau 31.

Température de recuit (°C)	Epaisseur de zircone (nm)
600	$1 \pm 1$
550	$14 \pm 1$
500	$18 \pm 1$

**Tableau 31 :** Epaisseur de zircone en fonction des températures de recuits (le temps de recuit étant systématiquement 20 heures).

Les résultats montrent clairement que la zircone se redissout dans la matrice de zirconium lors de recuits à 600°C sous une pression de  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ . Ainsi, seules les expériences réalisées à

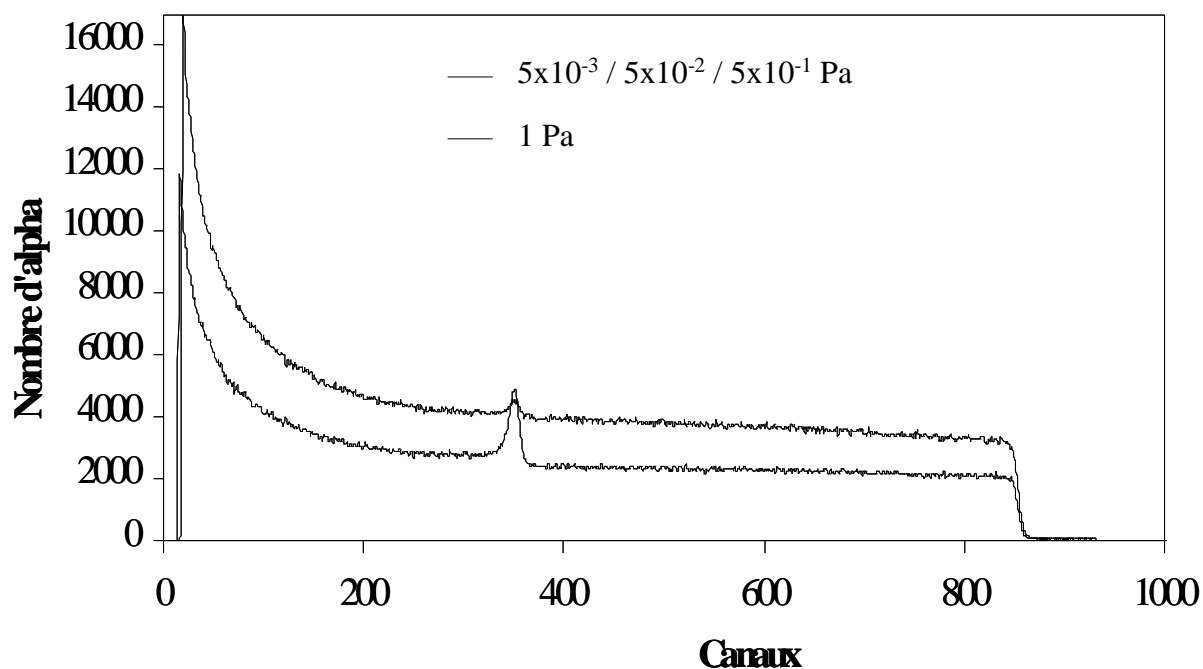
des températures inférieures ou égales à 550°C seront utilisées pour la détermination de coefficients de diffusion de l'uranium dans le zirconium.

Le phénomène de redissolution de l'oxygène dans le zirconium a aussi été observé sur les échantillons implantés à 400 keV à  $5 \times 10^{15}$  et  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> pour la même gamme de température. Il avait été observé précédemment par G. Carlot [19]. Ces résultats sont en accord avec une étude menée par G. Amsel [74] montrant que le recuit sous vide secondaire ( $5 \times 10^{-4}$  Pa) provoque la dissolution de l'oxyde dans le métal.

#### .I.4.2.Cas de la diffusion de l'uranium dans la zircone

En toute logique, la pression fixée dans ses expériences devrait être  $5 \times 10^{-3}$  Pa (afin de se retrouver dans des conditions de pression comparables à celles de l'ILL). Toutefois, il est nécessaire d'estimer l'effet de la pression sur le comportement des échantillons oxydés lors des recuits. Des expériences de dissolution de l'oxyde ont donc été effectuées à différentes pressions afin de pouvoir déterminer les conditions optimales de la diffusion de l'uranium dans la zircone. Ces expériences ont été réalisées à la température de 700°C, et non de 480°C, car il est connu que les éléments diffusent thermiquement moins vite dans les oxydes que dans les métaux. Il est donc nécessaire d'accélérer ce phénomène par un chauffage de l'échantillon plus important.

Nous avons utilisé la NBS avec des  $\alpha$  de 3,05 MeV pour des échantillons de zircone recuits à 700°C pendant 1 heure à des pressions de  $5 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-1}$  et 1 Pa. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 74. Cette figure montre que pour les échantillons de zircone recuits aux pressions allant de  $5 \times 10^{-3}$  à  $5 \times 10^{-1}$  Pa, la zircone est réduite en zirconium. En revanche, ce n'est pas le cas pour la pression de 1 Pa où on observe une croissance de la couche de zircone. Par conséquent, la pression d'air minimale pour observer une oxydation du zirconium est comprise entre  $5 \times 10^{-1}$  et 1 Pa. Finalement, ces recuits seront effectués à la pression de  $7,5 \times 10^{-1}$  Pa, afin de toujours se placer dans une phase de croissance de la zircone sur le zirconium métal.



**Figure 74 :** Spectre NBS des échantillons recuits à 700°C pendant 1 h à différentes pressions.

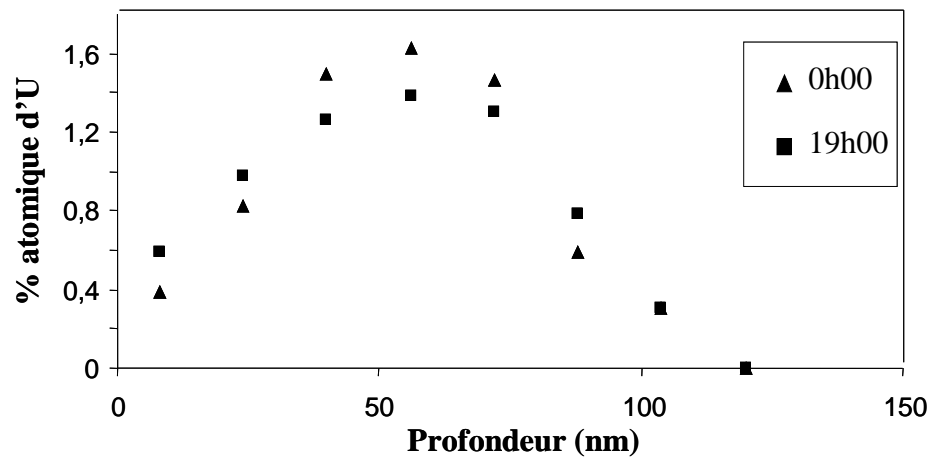
Le montage utilisé est le même que celui utilisé dans le chapitre III, paragraphe III.1.2. L'ensemble est mis en pompage jusqu'à atteindre une pression de l'ordre de  $5 \times 10^{-1}$  Pa. Le four est ensuite mis en place autour du tube. Lorsque la température désirée est atteinte, la microfuite est ouverte afin de fixer la pression de l'ensemble. Les expériences de diffusion de l'uranium dans la zircone sont effectuées entre 700 et 800°C.

## **.II Etude de la diffusion thermique de l'uranium dans le zirconium**

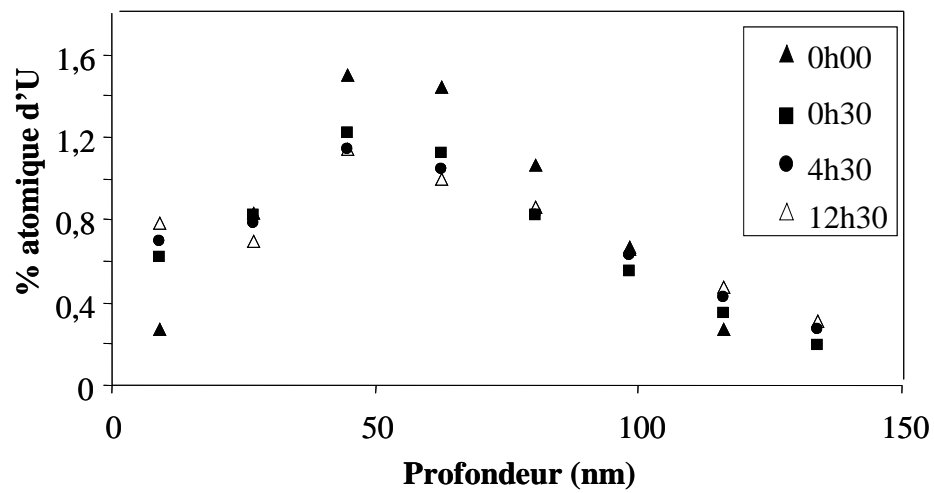
### *.II.1. Résultats expérimentaux*

A partir des données présentées dans la partie précédente, le coefficient de diffusion de l'uranium sera déduit de l'évolution des profils de concentration de l'uranium extraits des mesures RBS. Ces profils sont présentés figure 75, 76 et 77. Pour raison de clarté, seul les profils de l'échantillon tel qu'implanté ainsi que ceux obtenus après 0h30, 4h30 et 12h30 ont été tracés. Les barres d'erreur ont volontairement été omises.

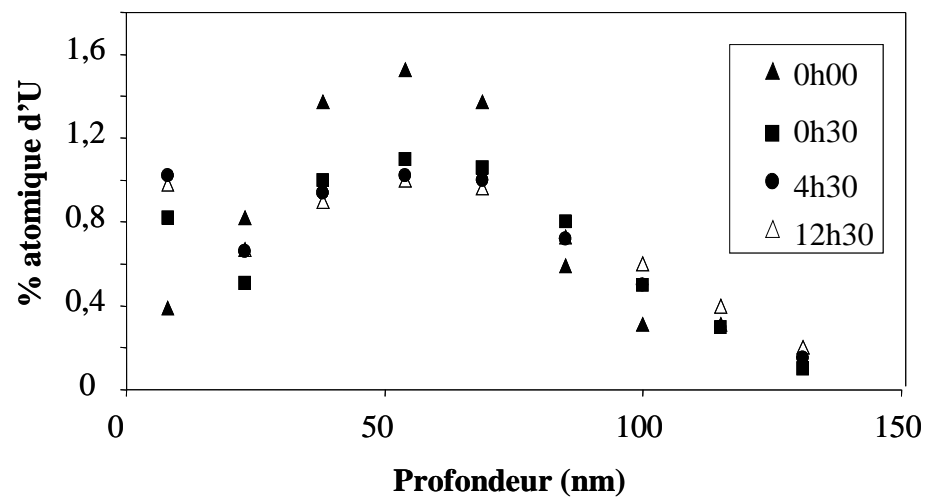
**a) 450°C**



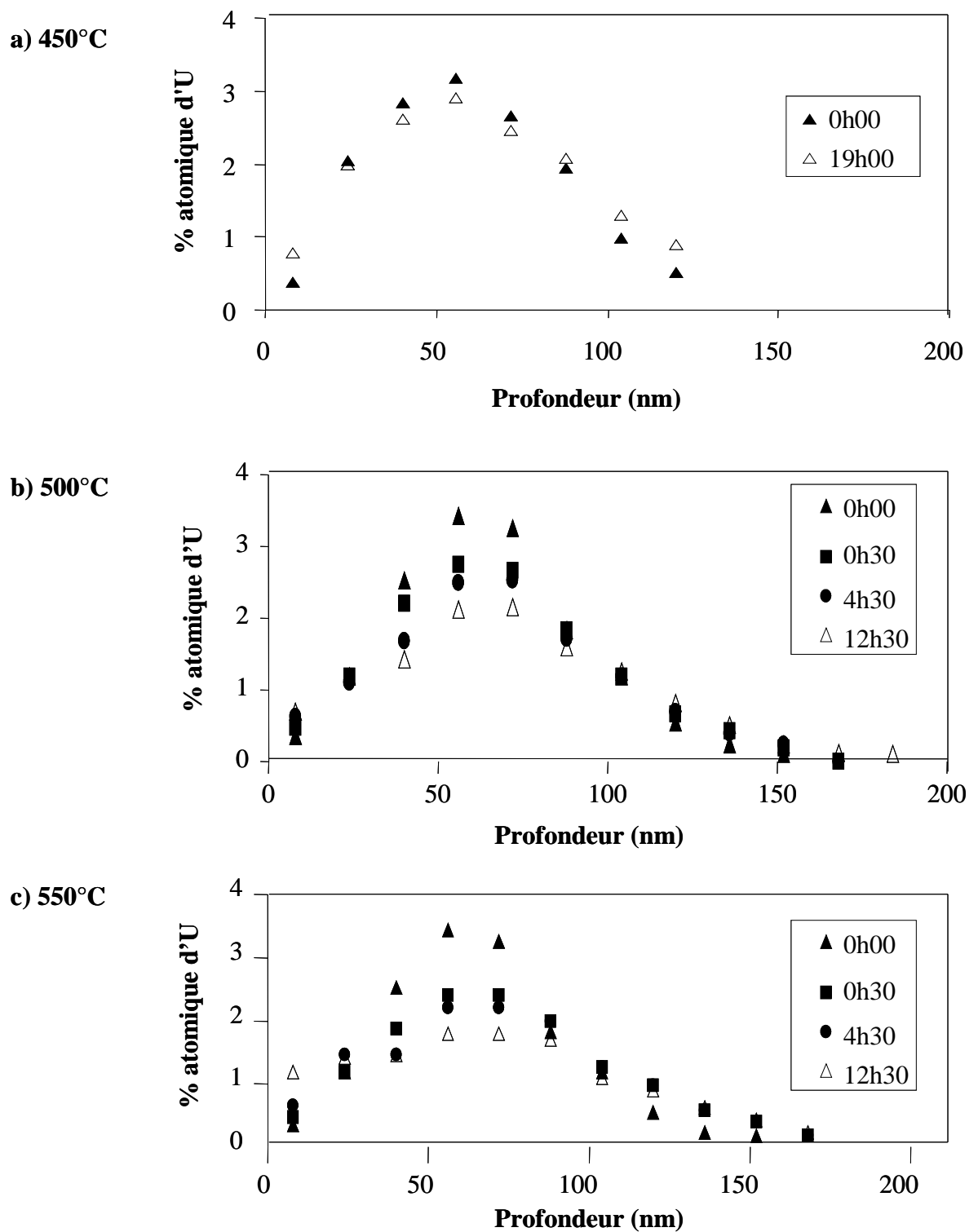
**b) 500°C**



**c) 550°C**



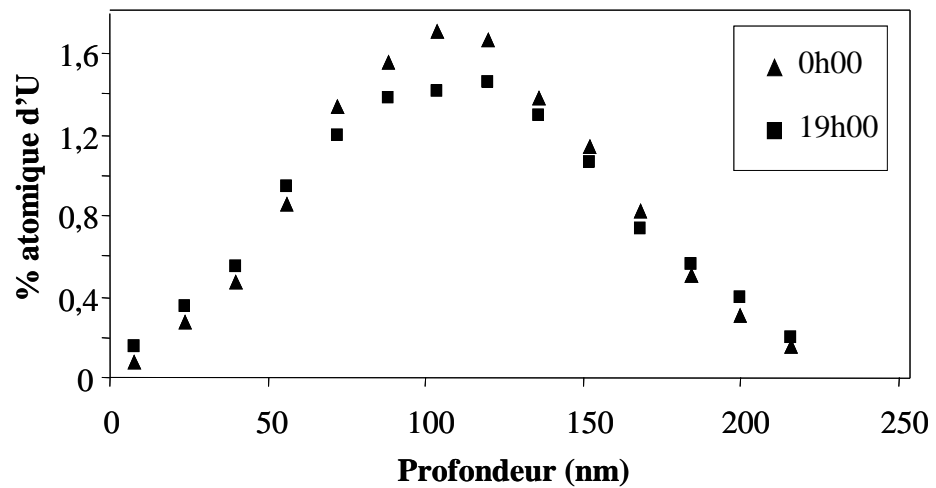
**Figure 75:** Evolution des profils de concentration de l'uranium 238 dans le zirconium en fonction du temps de recuit pour des échantillons implanté à 400 keV aux températures de 450°C, 500°C et 550°C à la dose de  $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ .



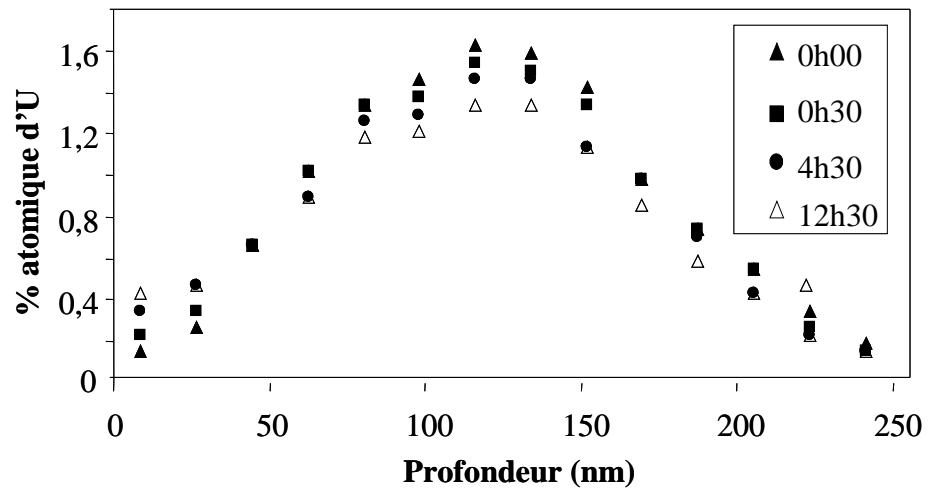
**Figure 76:** Evolution des profils de concentration de l'uranium 238 dans le zirconium en fonction du temps de recuit pour des échantillons implanté à 400 keV aux températures de 450°C, 500°C et 550°C à la dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>.



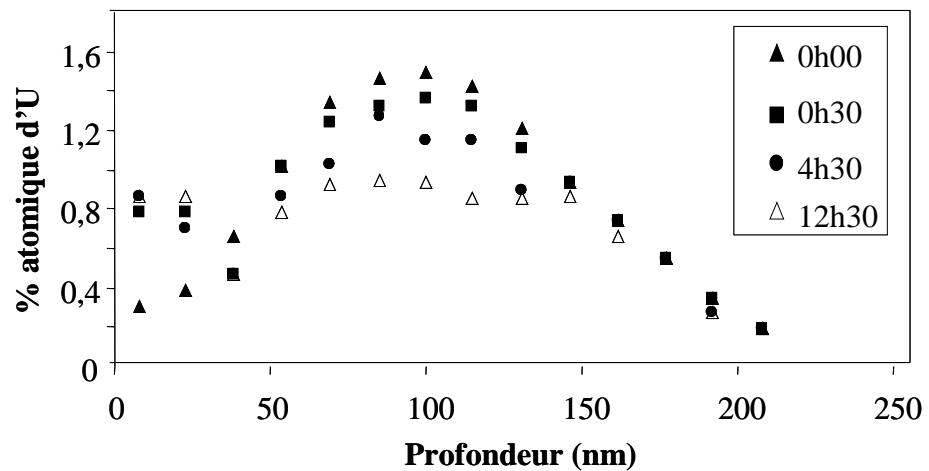
a) 450°C



b) 500°C



c) 550°C

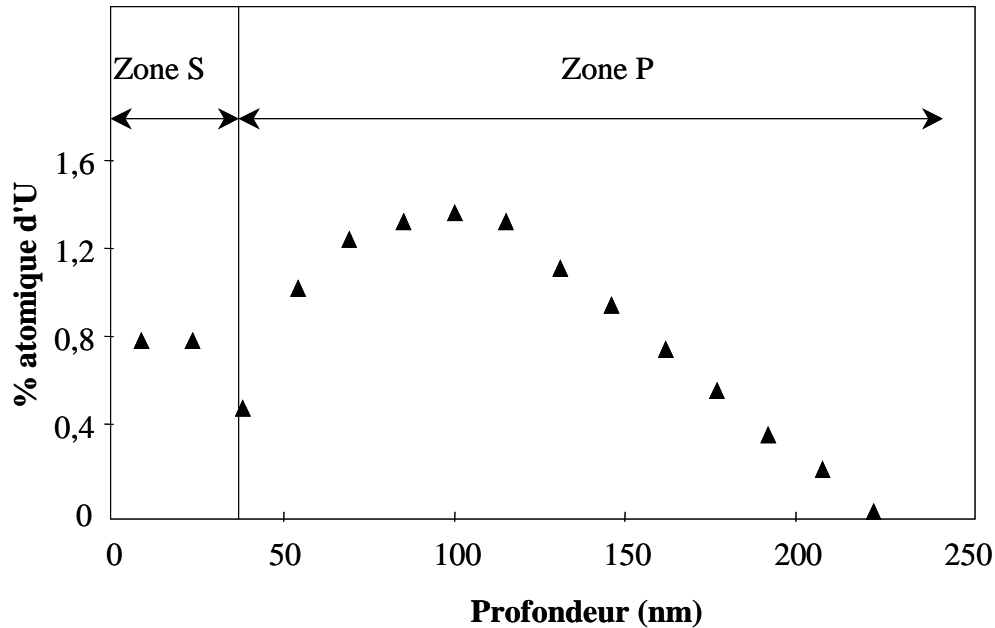


**Figure 77:** Evolution des profils de concentration de l'uranium 238 dans le zirconium en fonction du temps de recuit pour des échantillons implanté à 800 keV aux températures de 450°C, 500°C et 550°C à la dose de  $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ .

Globalement, les profils de concentration de l'uranium sont centrés autour du parcours projeté  $R_p$ , et ce quelles que soient les conditions de recuits. On peut toutefois noter l'apparition d'une accumulation d'uranium en surface sur une épaisseur moyenne de l'ordre de 30 nm

correspondant au zirconium oxydé en surface. Cette accumulation est particulièrement visible pour les températures de recuits égales à 500 et 550°C. Prenons pour exemple la distribution de l'uranium implanté à 800 keV après recuit de 0h30 à 550°C. Nous avons défini deux zones :

- la première représente l'accumulation de l'uranium en surface de l'échantillon. Elle est nommée S et est caractérisée par une surface  $I_s$  (pourcentage atomiques de U dans la zone S).
  - La deuxième est représentative de l'évolution de la concentration d'uranium en profondeur. Elle est nommée P et est caractérisée par une surface  $I_p$
- La figure 78 illustre la définition de ces deux zones.



**Figure 78:** Profil de concentration de l'uranium implanté à 800 keV et recuit pendant une demi-heure à 550°C.

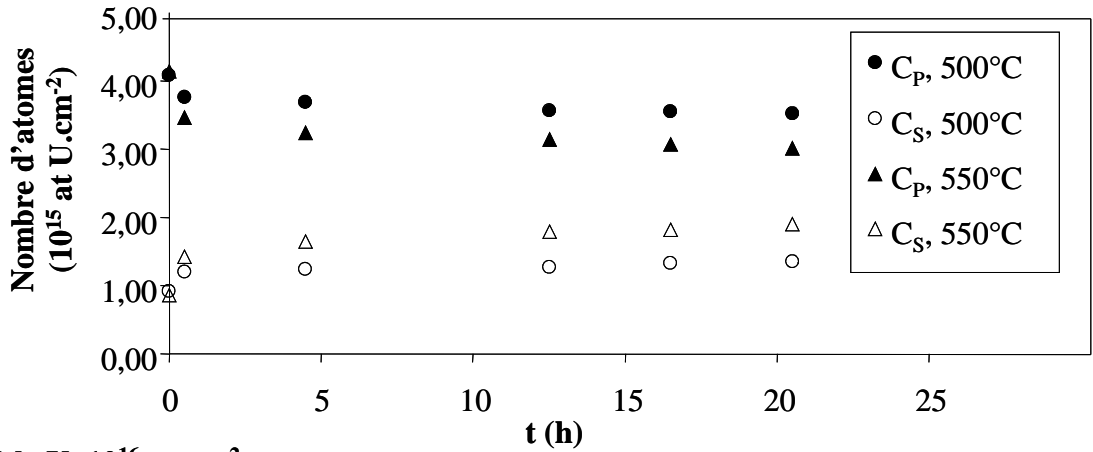
Nous avons effectué une étude systématique visant à rendre compte du transfert d'atomes d'uranium de la zone P vers la zone S. Pour une dose d'implantation donnée  $D_i$ , et en connaissant la surface  $I_i$  du profil initial d'implantation, les nombres d'atomes d'uranium  $C_s$  et  $C_p$  respectivement dans les zones S et P peuvent être déduits pour chacun des profils de concentration grâce à l'expression :

$$C_n = I_n \frac{D_i}{I_i} \quad (30)$$

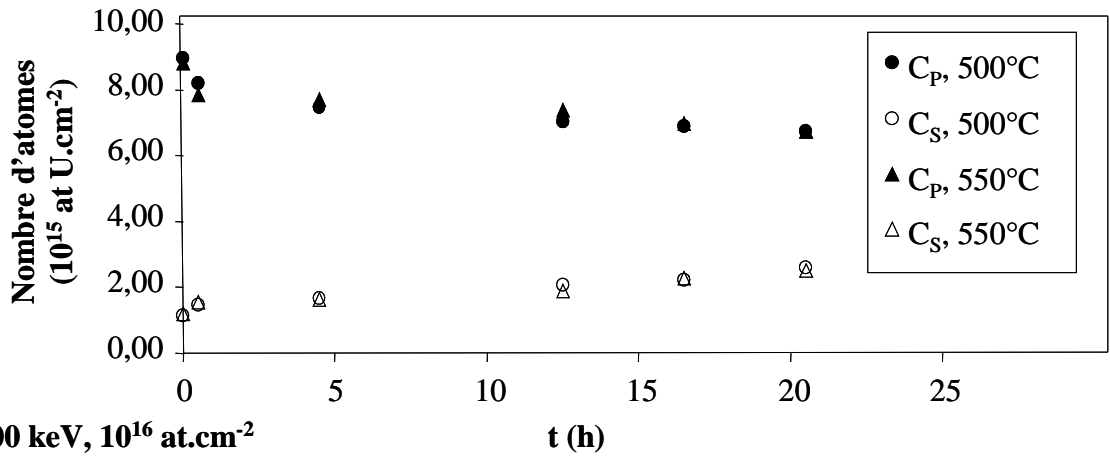
avec: n pouvant être S ou P.

L'évolution du nombre d'atomes d'uranium  $C_s$  et  $C_p$  a alors été tracée en fonction du temps pour chacune des conditions d'implantation et de recuit. Les résultats sont présentés sur la figure 79. Pour chaque condition d'implantation, on observe lors du premier recuit de 30 minutes, une évolution significative du nombre d'atomes d'uranium qui correspond à un déplacement de l'uranium de la profondeur vers la surface. Cette évolution rapide pourrait correspondre à un phénomène déjà observé par ailleurs par A. Gentils et al. [75] et F. Brossard et al. [76]). Il s'agit d'une réorganisation rapide du réseau permettant de guérir les défauts dus à l'implantation.

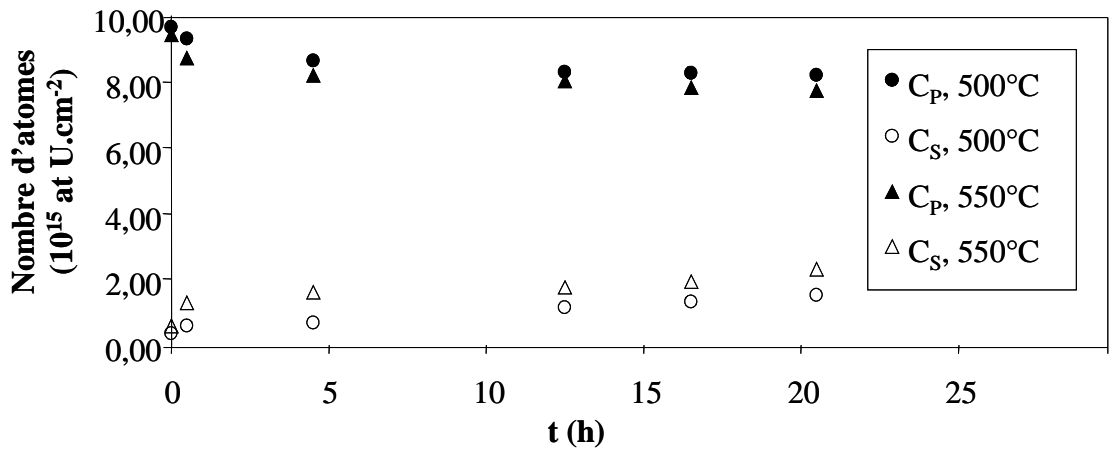
a) 400 keV,  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>



b) 400 keV,  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>



c) 800 keV,  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>

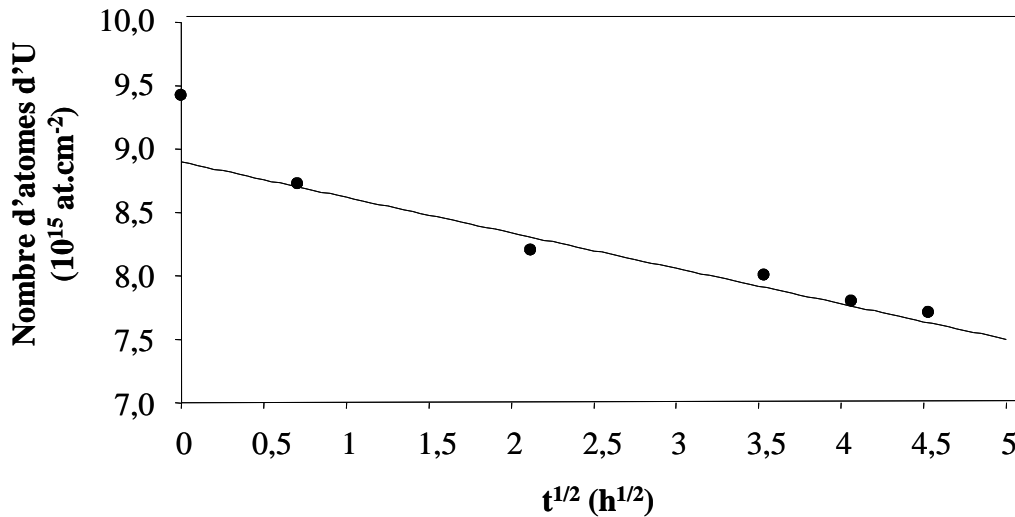


**Figure 79:** Evolution du nombre d'atomes d'uranium  $C_S$  et  $C_P$  en fonction du temps pour chacune des conditions d'implantation et de recuit.

Toutefois, il nous a semblé nécessaire de vérifier que l'évolution de concentration en uranium dans la zone P suivait une loi en racine du temps caractéristique d'un phénomène de diffusion. Un exemple est donné sur la figure 80. On peut observer que l'évolution de la concentration en uranium en profondeur suit une loi de diffusion en  $\sqrt{t}$  exception faite du premier temps de

recuit. Nous venons de mettre en évidence que le premier recuit ne devait pas être pris en compte dans l'analyse des données qui va suivre, et qui va permettre de déterminer les coefficients de diffusion apparents de l'uranium dans le zirconium. Toutefois, pour cette analyse, nous imposerons deux conditions :

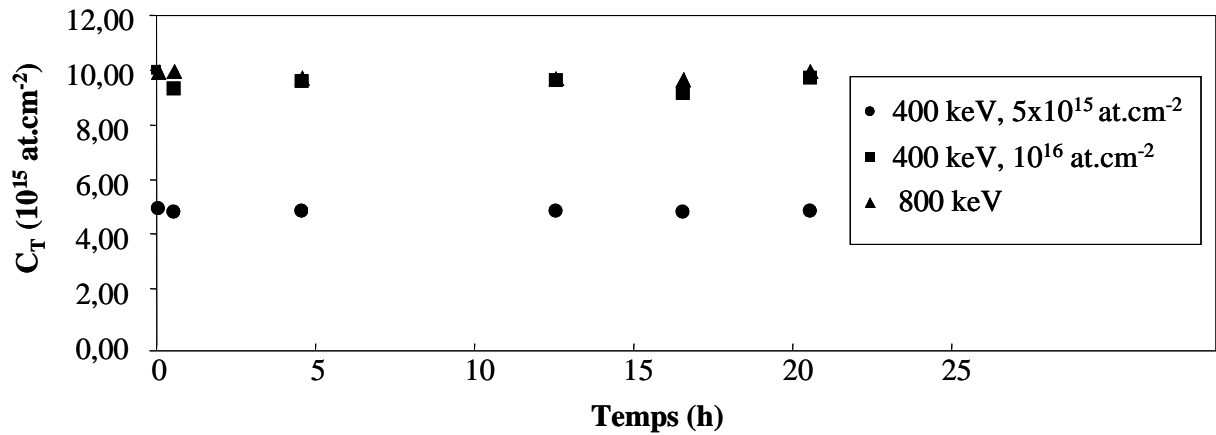
- la distribution initiale adoptée pour l'étude du processus de diffusion sera la distribution mesurée après trente minutes de recuit.
- la modélisation sera effectuée à partir de la distribution de l'uranium dans la zone P.



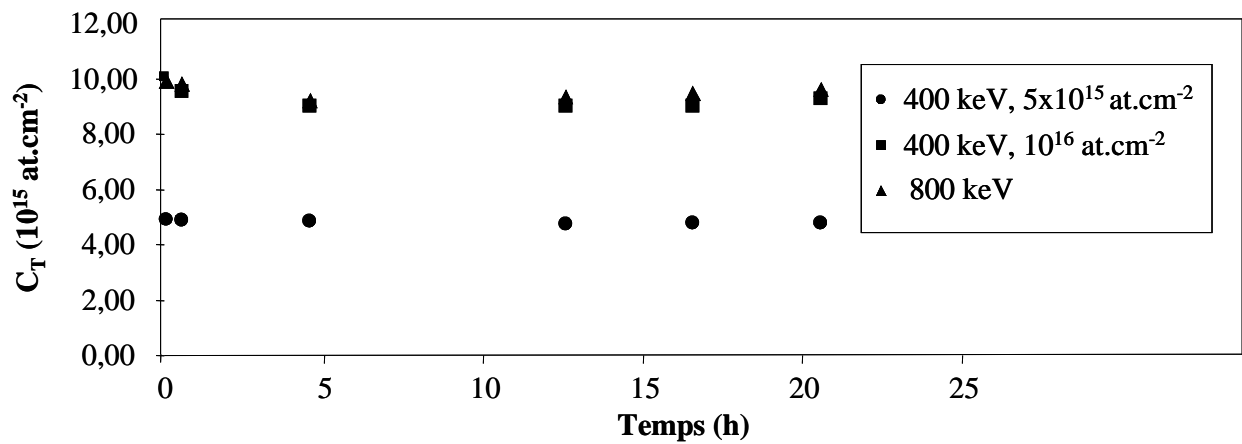
**Figure 80:** Exemple d'évolution du nombre d'atomes d'uranium  $C_P$  en fonction de racine du temps pour l'échantillons implantés à 800 keV.

De plus, il est à noter que si tous les atomes d'uranium migrant de la zone P sont piégés par la zircone dans la zone S, alors le nombre d'atomes d'uranium total  $C_T$  ne doit pas varier. La figure 81 présente l'évolution de  $C_T = C_P + C_S$  au cours du temps pour chaque condition d'implantation et de recuit. La figure 81 montre que, globalement, les échantillons ne perdent pas d'uranium au cours du temps.

**a) 550°C**



**b) 500°C**



**Figure 81:** Evolution du nombre d'atomes d'uranium total  $C_T$  en fonction du temps pour chacune des conditions d'implantation et de recuit.

## .II.2.Modélisation de l'évolution des profils de distribution

### .II.2.1.Formalisme [55]

Le suivi de l'évolution de la concentration des atomes implantés dans une matrice donnée ne peut être réalisée et comprise que dans le cadre d'une modélisation représentative de la situation réelle. La modélisation de l'évolution des espèces migrantes permet d'obtenir le résultat physique recherché, qui est le coefficient de diffusion apparent à la température considérée. Dans notre étude, les ions d'énergie cinétique initiale constante sont implantés dans le matériau selon une distribution bien prévisible par les simulations théoriques de l'interaction ions-matière. L'évolution de cette distribution, selon les différents traitements

appliqués, est suivie par RBS, ce qui permet d'obtenir la concentration des différentes espèces en fonction de la profondeur. Etant donné que les variations des concentrations initiales et leurs évolutions dépendent uniquement de la profondeur, nous nous plaçons dans un modèle unidirectionnel. Soit  $C(x, t)$  la concentration d'uranium exprimée en pourcentage atomique à une profondeur  $x$  et un temps  $t$ . La variation de cette concentration au cours du temps est liée à deux phénomènes: une diffusion et une force de transport. En présence d'un gradient de concentration  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ , il y a déplacement des atomes des fortes concentrations vers les faibles concentrations. Il s'établit un flux d'atomes  $J$  proportionnel à ce gradient. C'est la première loi de Fick:

$$J = -D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (31)$$

Dans ces conditions, le nombre d'atomes traversant une surface  $dS$  dans la direction  $x$  (de la surface vers la profondeur) pendant un temps  $dt$  est égal à  $-D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \cdot dS \cdot dt$

L'effet principal de cette diffusion tend à diminuer les variations de concentration dans le milieu. Le coefficient de diffusion  $D$  étant considéré comme indépendant de la profondeur et du temps, nous le déterminerons à chaque temps de recuit. Sa valeur  $D$  sera la moyenne de celles trouvées à chaque pas.

L'écoulement des particules dans une direction donnée peut résulter du gradient de concentration, mais aussi d'une force extérieure, ou force de transport. Sous l'effet de celle-ci, les atomes se déplacent dans la direction  $x$  avec une vitesse  $U_x$ . Par ce transport, le nombre d'atomes qui traversent une surface  $dS$  pendant un temps  $dt$  est:  $U_x \cdot dS \cdot C(x,t) \cdot dt$ . Ce terme se superpose à la diffusion et se traduit par le décalage des profils dans le sens de la vitesse. Dans notre cas, la force de transport provient d'une discontinuité dans le milieu telle que la surface des échantillons, par exemple [55].

Enfin, s'il existe différents modes d'insertion des espèces dans la matrice, et s'il en résulte que certains atomes ne sont que très faiblement liés, un terme de perte peut être introduit. Il traduit la volatilisation instantanée de l'espèce considérée, à une vitesse  $k$  que l'on supposera constante. Dans l'élément de volume  $dV = dS \cdot dx$ , pendant un temps  $dt$ , le nombre d'atomes perdus est :  $k \cdot C(x,t) \cdot dV \cdot dt$ . Ce terme de perte est proportionnel à la concentration de l'espèce.

Pour la suite, par commodité, nous noterons  $C$  la concentration  $C(x, t)$ .

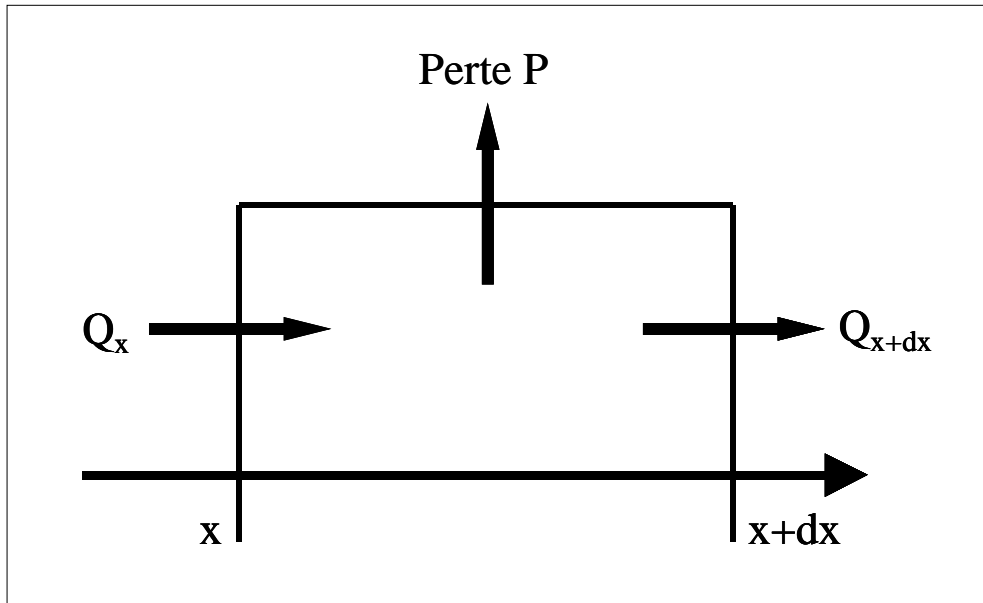
Un bilan sur un volume élémentaire  $dS \cdot dx$  (figure 82) nous permet d'obtenir la variation du nombre d'atomes dans le volume élémentaire pendant un temps  $dt$ , soit  $\frac{\partial C}{\partial t} \cdot dV \cdot dt$

Alors la quantité de matière qui entre dans le volume élémentaire en  $x$  est:

$$Q_x = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dt \cdot dS + U_x \cdot C \cdot dt \cdot dS \quad (32)$$

et la quantité  $Q_{x+dx}$  sortant du volume élémentaire à la profondeur  $x+dx$  au temps  $dt$  s'écrit:

$$Q_{x+dx} = Q_x + \frac{\partial}{\partial x}(Q_x).dx \quad (33)$$



**Figure 82:** Représentation schématique du bilan de matière à travers un cylindre de longueur  $dx$  et de section  $dS$ .

La perte de matière est quant à elle égale à :

$$P = k.C.dS.dx.dt \quad (34)$$

Nous pouvons alors réaliser le bilan:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t}.dV.dt &= Q_x - Q_{x+dx} - P \\ &= -\frac{\partial}{\partial x}(Q_x).dx - P \end{aligned} \quad (35)$$

$$\text{Soit: } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) - U_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - k.C \quad (36)$$

Par la suite, nous considérons que  $U_x = -U$ , c'est à dire une vitesse de transport vers la surface que nous supposons constante. On obtient donc:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + U \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - k.C \quad (37)$$

Notons que dans le cas simple où il n'y a qu'un processus de diffusion, on retrouve la seconde loi de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (38)$$

L'équation (37) a servi de base pour l'interprétation de nos résultats. Pour la résoudre, nous devons imposer des conditions aux limites correspondant à l'expérimentation, et de plus, nous assimilerons l'échantillon à un solide semi-infini, ce qui nous impose les conditions suivantes:

- la concentration de l'espèce à l'infini est nulle et indépendante du temps:  $C(+\infty, t) = 0$ .

- nous devons également imposer une condition sur la concentration en surface de l'échantillon  $C(0, t)$ :

$$D \cdot \frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = K \cdot C(0,t) \quad (39)$$

où  $K$  représente la transparence de surface. Si  $K$  est nul, alors  $\frac{\partial C(0,t)}{\partial x}$  est nul. En l'absence d'effet de transport, le flux de surface devient nul, il en résulte qu'il n'y a pas de perte de matière, mais une accumulation de celle-ci à la surface. Au contraire, si la transparence devient très grande, la concentration de surface tend vers zéro et il y a perte de matière.

Il est également nécessaire de définir un modèle analytique de la répartition des atomes dans la matrice. Elle est représentée par une distribution de type gaussienne déformée définie par une profondeur moyenne  $R$ , dont les limites du domaine d'existence sont  $R+a$  et  $R-a$ . Pour ce type de distribution, le coefficient d'aplatissement de Pearson  $b_2$  est positif [77] et l'expression mathématique est donné par:

$$C(x,t) = C_0 \left[ 1 - \frac{(x-R)^2}{a^2} \right]^q \quad (40)$$

avec : •  $C_0$  : concentration au maximum de la distribution.

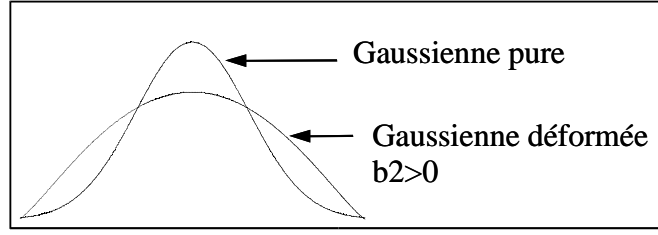
- $a = \sqrt{\frac{2 \cdot b_2 \cdot \sigma^2}{3 - b_2}}$  : coefficient rendant compte de la déformation de la distribution (représenté par  $b_2$ ), et prenant en compte la variance  $\sigma^2$  de celle-ci.

- $b_2$  : Coefficient d'aplatissement de Pearson.  $0 < b_2 < 3$  : coefficient rendant compte du taux de déformation de la gaussienne. Si  $b_2 = 0$ , la relation (40) n'est pas définie et la distribution est une gaussienne pure.

- $q = \frac{5b_2 - 9}{2(3 - b_2)}$

L'évolution de cette fonction est plus lente que celle de la fonction décrivant une gaussienne pure, comme le montre la figure 83.





**Figure 83:** Représentation schématique d'une gaussienne et d'une gaussienne déformée ( $b_2 > 0$ ).

### .II.2.2. Description du programme de modélisation

L'utilisation d'un modèle mathématique implique l'utilisation de variables réduites (sans dimension) :

$$\bar{C} = \frac{C(x,t)}{C_0} \quad \bar{x} = \frac{x}{\sigma} \quad \bar{R} = \frac{R}{\sigma} \quad \bar{a} = \frac{a}{\sigma}$$

La distribution initiale décrite par l'équation (40) devient alors :

$$\bar{C} = \left[ 1 - \frac{(\bar{x} - \bar{R})^2}{\bar{a}^2} \right]^q \quad (41)$$

De même, l'équation (37) devient :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{D}{\sigma^2} \cdot \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{U}{\sigma} \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - k \cdot \bar{C} \quad (42)$$

L'adimensionnement sur le temps est de la forme  $\bar{t} = \frac{t}{\tau}$ .  $\bar{t}$  est le temps sans dimension nécessaire pour superposer le profil simulé sur le profil expérimental et  $\tau$  est le temps caractéristique de l'expérience. L'équation (42) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{\tau D}{\sigma^2} \cdot \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\tau U}{\sigma} \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - k \cdot \tau \cdot \bar{C} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = A \cdot \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + E \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - B \cdot \bar{C} \end{array} \right. \quad (43)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{\tau D}{\sigma^2} \cdot \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\tau U}{\sigma} \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - k \cdot \tau \cdot \bar{C} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = A \cdot \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + E \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - B \cdot \bar{C} \end{array} \right. \quad (44)$$

avec : A, B et E variant de 0 à 1 : ce sont les paramètres représentant les poids respectifs de la diffusion, de la perte et du transport.

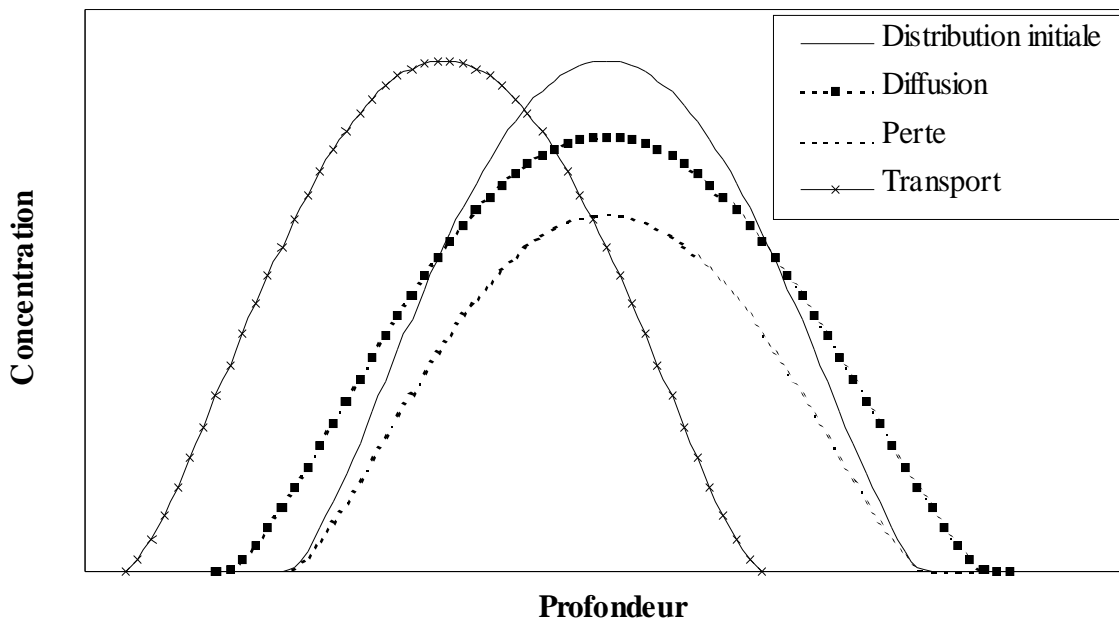
La détermination de  $\tau$  doit être guidée par le comportement prédominant de l'élément étudié (diffusion, perte ou transport) :

- Si la diffusion est le phénomène prépondérant alors A est fixée à 1. Par identification entre (43) et (44), on obtient  $\tau = \frac{\sigma^2}{D}$ .

Si la perte est le phénomène prépondérant alors B = 1, ce qui entraîne  $\tau = \frac{1}{k}$ .

Si le transport de matière est le phénomène prépondérant alors on fixe E = 1, ce qui entraîne  $\tau = \frac{\sigma}{U}$ .

La figure 84 représente l'évolution d'une distribution « gaussienne aplatie » sous l'effet isolé de chacun de ces trois processus : diffusion, perte de matière et force de transport.



**Figure 84:** Représentation schématique de l'effet d'une diffusion, d'une force de transport ou d'une perte de matière sur l'allure d'une distribution gaussienne « aplatie » ( $b_2 = 2,25$ ).

La solution numérique de l'équation (43) découle d'une résolution par la méthode des différences finies selon un schéma explicite. L'axe des x est discrétisé en intervalles  $\Delta X$  et le temps en intervalles  $\Delta \bar{t}$ . Ainsi, les coordonnées d'un point dans l'espace ( $X, \bar{t}$ ) peuvent s'écrire : ( $i \cdot \Delta X, n \cdot \Delta \bar{t}$ ) où i et n sont des entiers. La concentration de l'espèce étudiée à une profondeur  $i \cdot \Delta X$  et au temps  $n \cdot \Delta \bar{t}$  sera notée  $C_i^n$ .

La méthode des différences finies permet d'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\bar{C}_i^{n+1} - \bar{C}_i^n}{\Delta t} \\ \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} = \frac{\bar{C}_{i+1}^n - 2\bar{C}_i^n + \bar{C}_{i-1}^n}{\Delta X^2} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = \frac{\bar{C}_{i+1}^n - \bar{C}_{i-1}^n}{\Delta X} \\ \bar{C} = \bar{C}_i^n \end{array} \right. \quad (45)$$

On pose alors :  $r = A \cdot \frac{\Delta t}{\Delta X^2}$  et en combinant (43) et (45), on a :

$$\bar{C}_i^{n+1} = \bar{C}_i^n (1 - 2r - B \cdot \Delta t) + \bar{C}_{i+1}^n (r + E \cdot \frac{\Delta t}{\Delta X}) + \bar{C}_{i-1}^n (r - E \cdot \frac{\Delta t}{\Delta X}) \quad (46)$$

Il est nécessaire pour la convergence des calculs que  $r$  soit inférieur à  $\frac{1}{2}$ . L'ajustement du profil théorique calculé sur le profil de concentration expérimental est effectué par itérations successives sur les paramètres  $A$ ,  $B$  et  $E$ .

### *.II.3.Extraction des coefficients de diffusion apparents de l'uranium dans le zirconium*

Il est maintenant nécessaire de déterminer les coefficients  $A$ ,  $B$  et  $E$  afin de pouvoir modéliser l'évolution des profils expérimentaux obtenus.

Il a été observé que tous les profils de concentration sont centrés autour du  $R_p$ , et ce pour toutes les conditions de recuit : le phénomène de transport n'est pas observé :  $E = 0$ .

Par ailleurs, la distribution initiale de notre étude étant la distribution mesurée après trente minutes de recuit, le phénomène de perte n'est donc pas pris en compte dans notre modélisation :  $B = 0$ .

Enfin, l'évolution de la concentration d'uranium en fonction du temps est caractéristique d'une diffusion :  $A = 1$ .

A partir du modèle qui vient d'être développé, une valeur du coefficient de diffusion pour chaque pas de recuit a été obtenue. Nous avons ainsi pu déterminer les valeurs du coefficient de diffusion moyen pour chaque température et pour chacune des conditions d'implantation, elles sont reportées dans le tableau 32. L'incertitude obtenue pour chaque valeur de  $D$  est déduite de la variation de  $D$  lors de l'ajustement des courbes théoriques sur les courbes expérimentales.

Caractéristiques de l'implantation	Température (°C)	Temps de recuit (h)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D moyen (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
400 keV 5x10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup>	450	19,5	(6,8±0,4)x10 <sup>-17</sup>	(6,8±0,4)x10 <sup>-17</sup>
	500	20	(3,0±0,3)x10 <sup>-16</sup>	(3,0±0,3)x10 <sup>-16</sup>
		16	(3,0±0,3)x10 <sup>-16</sup>	
		12	(3,1±0,3)x10 <sup>-16</sup>	
		4	(2,9±0,3)x10 <sup>-16</sup>	
	550	20	(6,5±0,4)x10 <sup>-16</sup>	(6,5±0,4)x10 <sup>-16</sup>
		16	(7,0±0,4)x10 <sup>-16</sup>	
		12	(5,1±0,4)x10 <sup>-16</sup>	
		4	(7,4±0,4)x10 <sup>-16</sup>	
400 keV 10 <sup>16</sup> at.cm <sup>-2</sup>	450	19	(1,0±0,3)x10 <sup>-17</sup>	(1,0±0,3)x10 <sup>-17</sup>
	500	20	(2,6±0,3)x10 <sup>-17</sup>	(3,3±0,3)x10 <sup>-17</sup>
		16	(2,9±0,3)x10 <sup>-17</sup>	
		12	(3,1±0,3)x10 <sup>-17</sup>	
		4	(4,6±0,4)x10 <sup>-17</sup>	
	550	20	(8,5±0,6)x10 <sup>-17</sup>	(9,6±0,6)x10 <sup>-17</sup>
		16	(9,1±0,6)x10 <sup>-17</sup>	
		12	(9,8±0,6)x10 <sup>-17</sup>	
		4	(11±0,7)x10 <sup>-17</sup>	
800 keV 10 <sup>16</sup> at.cm <sup>-2</sup>	450	19	(2,8±0,3)x10 <sup>-17</sup>	(2,8±0,3)x10 <sup>-17</sup>
	500	20	(9,4±0,7)x10 <sup>-17</sup>	(1,0±0,1)x10 <sup>-16</sup>
		16	(9,7±0,7)x10 <sup>-17</sup>	
		12	(9,9±0,7)x10 <sup>-17</sup>	
		4	(11±0,7)x10 <sup>-17</sup>	
	550	20	(1,9±0,3)x10 <sup>-16</sup>	(2,1±0,3)x10 <sup>-16</sup>
		16	(2,0±0,3)x10 <sup>-16</sup>	
		12	(2,2±0,3)x10 <sup>-16</sup>	
		4	(2,3±0,3)x10 <sup>-16</sup>	

**Tableau 32 :** Coefficients de diffusion déduits de l'analyse des profils de distribution de l'uranium dans le zirconium.

Comparons les coefficients de diffusion apparents de l'uranium dans le zirconium en utilisant comme référence les échantillons implantés à 400 keV, à une dose de 5x10<sup>15</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Le tableau 33 résume les rapports obtenus entre les différents coefficients de diffusion apparent pour une température donnée.

La comparaison entre les échantillons implantés 5x10<sup>15</sup> et 10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> montre un facteur de l'ordre 7 ce qui tend à montrer que plus la dose est importante, moins l'uranium diffuse dans le zirconium.

Nous avons effectué la comparaison entre les échantillons implantés à 400 keV et ceux implantés à 800 keV et à 10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> c'est-à-dire qui ont la même concentration au maximum

(1,5 at%). La précision de ces mesures ne permet pas de conclure sur un éventuel effet de la profondeur d'implantation sur la diffusion de l'uranium dans le zirconium.

Température (°C)	Rapport des coefficients de diffusion apparents
450	$\frac{D_{400keV,5 \times 10^{15}}}{D_{400keV,10^{16}}} = 7$
	$\frac{D_{400keV,5 \times 10^{15}}}{D_{800keV}} = 2$
500	$\frac{D_{400keV,5 \times 10^{15}}}{D_{400keV,10^{16}}} = 9$
	$\frac{D_{400keV,5 \times 10^{15}}}{D_{800keV}} = 3$
550	$\frac{D_{400keV,5 \times 10^{15}}}{D_{400keV,10^{16}}} = 7$
	$\frac{D_{400keV,5 \times 10^{15}}}{D_{800keV}} = 3$

**Tableau 33 :** Comparaison entre les différents coefficients de diffusion apparents de l'uranium dans le zirconium.

Ces comparaisons sont très grossières, mais nous n'avons pas pu mettre en évidence une relation nette entre énergie d'implantation, dose d'irradiation et les coefficients de diffusion apparent de l'uranium dans le zirconium.

#### .II.4.Diagramme d'Arrhenius

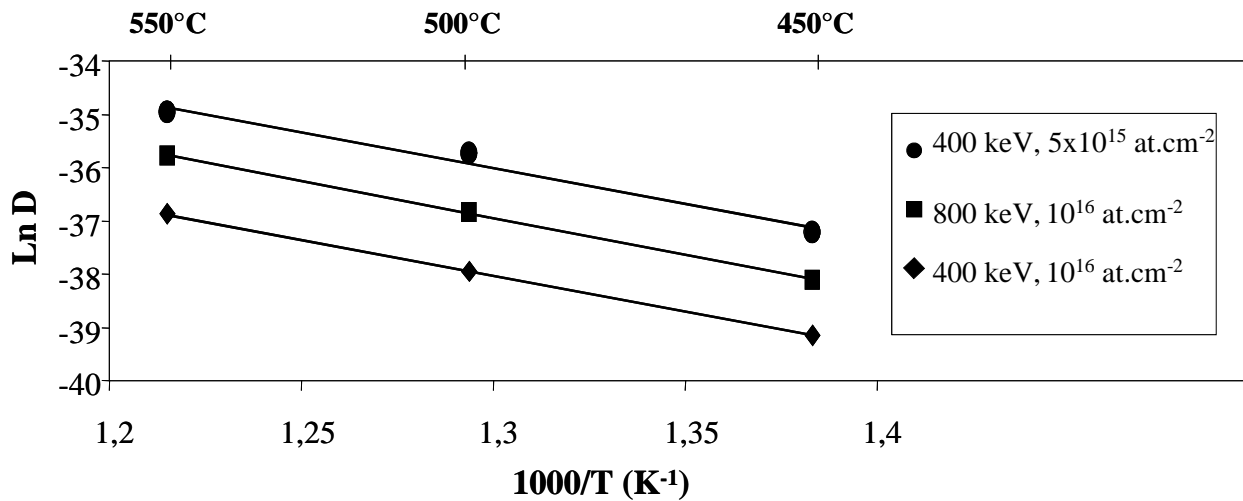
Les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius donnée par :

$$D = D_0 \cdot \exp \left( - \frac{E_a}{kT} \right)$$

(18)

- avec:
- D: coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),
  - D<sub>0</sub> : facteur pré-exponentiel (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),
  - E<sub>a</sub> : énergie d'activation apparente (eV.at<sup>-1</sup>),
  - k : constante de Boltzmann k = 8,617x10<sup>-5</sup> eV.K<sup>-1</sup>,
  - T : température (K).

La figure 85 représente le diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des valeurs de D trouvées par ajustement des profils.



**Figure 85:** Diagramme d'Arrhenius de la diffusivité de l'uranium dans le zirconium entre 450 et 550°C. L'incertitude est représentée par la taille des points expérimentaux.  $D$  est exprimé en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Les énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel trouvé pour chaque condition d'implantation sont résumés dans le tableau 34.

Les résultats sont en bon accord en ce qui concerne l'énergie d'activation apparente et elle vaut  $1,2 \text{ eV.at}^{-1}$ . Cette valeur est faible, mais est du même ordre de grandeur que celle observée par Legoux et Mérini [72] dans le tantale ( $1,3 \text{ eV.at}^{-1}$ ).

Caractéristiques de l'implantation	$D_0 (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$E_a (\text{eV.at}^{-1})$
400 keV $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	$(9,6 \pm 0,4) \times 10^{-9}$	$1,2 \pm 0,2$
400 keV $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^{-9}$	$1,2 \pm 0,2$
800 keV $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$	$(6,5 \pm 0,4) \times 10^{-9}$	$1,2 \pm 0,2$

**Tableau 34 :** Energie d'activation et facteur pré-exponentiel du diagramme d'Arrhenius pour les trois sortes d'échantillon.

G. M. Hood [70] a étudié la diffusion de nombreux éléments (O, N, Fe,...) dans le  $\alpha$ -Zr. Il a mis en évidence que la valeur de l'énergie d'activation dépend du mécanisme de diffusion de l'élément considéré :

- Pour la diffusion interstitielle, l'énergie d'activation varie de 0,6 à 2,5 eV.
- Pour la diffusion substitutionnelle, l'énergie d'activation varie de 2,8 à 3,3 eV.

Nous pouvons comparer nos résultats avec ceux de G. Carlot [19], qui a étudié la diffusion de l'iode dans le zirconium entre 600 et 800°C et sous vide secondaire ( $10^{-5}$  Pa) en utilisant les mêmes techniques expérimentales que nous (couplage implantation-RBS). Elle trouve une valeur de  $D_0$  de  $1,4 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et une énergie d'activation de 2,9 eV  $\text{at}^{-1}$ , traduisant un mécanisme substitutionnel de diffusion. Nos valeurs d'énergie d'activation tendraient à indiquer un mécanisme de diffusion interstitiel, cependant, les facteurs pré-exponentiels  $D_0$  sont beaucoup trop faibles (de l'ordre de  $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour appuyer cette hypothèse. De telles valeurs de  $D_0$  sont plutôt caractéristiques de la présence de court-circuits de diffusion tels que les joints de grains [29]. Notons que G. Carlot travaillait sur des échantillons totalement débarrassés de la couche d'oxyde naturel.

## **.III Etude de la diffusion thermique de l'uranium dans la zircone**

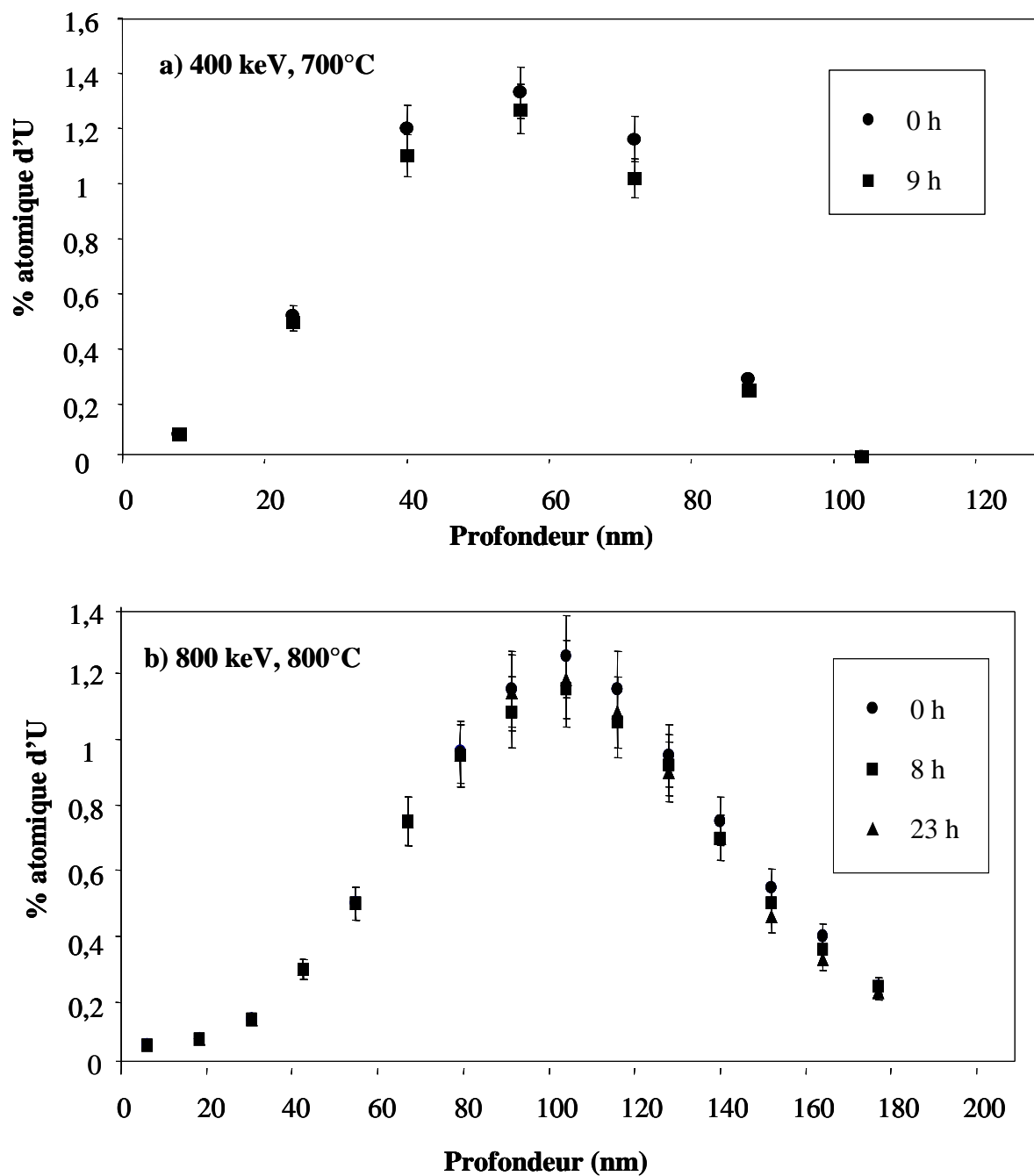
### *.III.1. Résultats expérimentaux*

La figure 86 présente les résultats obtenus pour des échantillons implantés à 400 keV pour une dose de  $5 \times 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$  et recuits à 700°C, ainsi que pour des échantillons implantés à 800 keV à une dose de  $10^{16} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$  et recuit à 800°C.

Les profils de concentration sont centrés autour du parcours projeté, et ce pour toutes les conditions d'implantation et de recuit. Le phénomène de transport n'est donc pas observé. On remarque toutefois une légère diminution de la concentration d'uranium au maximum des profils. Cette dernière n'est cependant pas significative (voir les barres d'erreur sur la figure 86) pour pouvoir mettre en évidence un phénomène de perte ou de diffusion de l'uranium dans la zircone.

En conclusion, les résultats expérimentaux ne montrent aucune évolution des profils d'implantation de l'uranium dans la zircone. La diffusion de l'uranium dans la zircone n'est pas quantifiable dans ce domaine de température. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces résultats :

- l'uranium diffuse dans la zircone mais d'une façon trop lente pour que ce soit quantifiable par RBS à 700 ou 800°C.
- l'uranium ne diffuse pas dans la zircone pour une raison à déterminer. Une hypothèse est la formation d'une solution solide d'uranium dans la zircone. Afin de vérifier cette hypothèse, des expériences en spectroscopie de photoélectrons X ont été effectuées ainsi que des analyses par X rasants.



**Figure 86:** Evolution de la distribution d'uranium 238 en fonction du temps de recuit pour des échantillons implantés : a) à 400 keV,  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> recuits à 700°C  
b) à 800 keV,  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> recuits à 800°C.



### *.III.2.Etude du degré d'oxydation de l'uranium par XPS*

Le but de la spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est essentiellement d'obtenir des informations sur l'état chimique et l'environnement d'un atome, en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques par détection de photoélectrons générés par le bombardement de l'échantillon avec des rayons X.

#### *.III.2.1.Principe*

La spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photon X d'énergie  $h\nu$ . Si  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad (45)$$

où  $h\nu$  est l'énergie excitatrice fixée et  $E_{\text{cinétique}}$  l'énergie cinétique mesurée.

En général, l'énergie excitatrice provient des raies  $K\alpha$  de l'aluminium (notre cas) ou du magnésium.

L'XPS présente l'avantage d'être une technique sensible, applicable à tout atome excepté l'hydrogène. L'échantillon est le plus souvent solide, il peut être également liquide ou gazeux, et en petite quantité. Dans le cas d'un solide, le libre parcours moyen des électrons dans la matière limite la profondeur analysée à une couche superficielle, dont l'épaisseur peut varier de quelques dixièmes de nanomètres à une dizaine de nanomètres au maximum. L'XPS est donc une analyse de surface des solides.

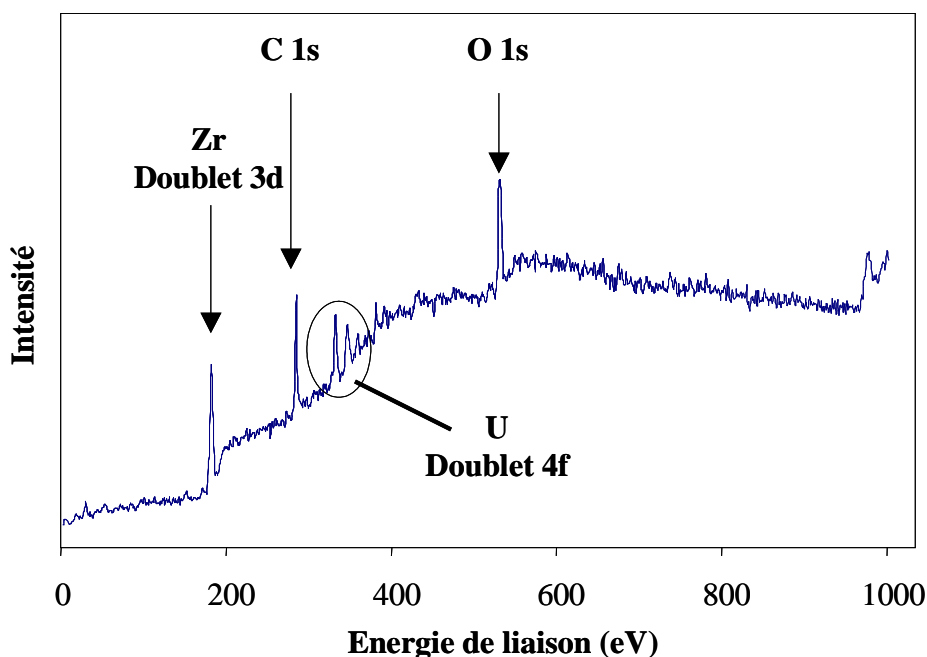
Nos analyses ont été effectuées à l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) à Villeurbanne avec l'aide de P. Delichère auprès d'un spectromètre VG ESCALAB 200R.

#### *.III.2.2.Analyse qualitative*

Un spectre XPS est composé de raies se superposant à un fond continu (figure 87). Les raies de base sont des pics photoélectriques résultant de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome. Ces pics sont caractéristiques de chaque atome, et permettent donc une analyse élémentaire de l'échantillon.

De plus, l'XPS permet une identification de l'environnement chimique de l'atome photoionisé. En effet, si l'environnement chimique d'un atome change, l'énergie de liaison des niveaux de cœur varie. Cette énergie de liaison est d'autant plus élevée que l'atome concerné est lié à un ou plusieurs éléments plus électronégatifs que lui. La résolution énergétique de l'XPS permet

de séparer qualitativement et quantitativement les fonctionnalités chimiques en surface d'un échantillon en utilisant ce déplacement chimique. Dans notre cas, la résolution en énergie du spectromètre utilisé est 1 eV.



**Figure 87** : Spectre XPS d'un échantillon de zircone implanté en uranium à une dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> et à une énergie de 800 KeV et recuit pendant 20 h à 800°C.

Ainsi, les différents degrés d'oxydation de l'uranium dans le zirconium peuvent être caractérisés à partir du déplacement chimique des raies.

### .III.2.3.Résultats

Du fait de la nature très faiblement radioactive des échantillons, abraser l'échantillon dans le but d'obtenir des informations en profondeur n'a pas été possible. Le tableau 35 résume les caractéristiques des échantillons analysés par XPS :

Numéro de l'échantillon	Temps de recuits à 800°C (h)	Dose (at.cm <sup>-2</sup> )	Energie d'implantation (keV)
1	0	$5 \times 10^{15}$	400
2	20	$5 \times 10^{15}$	400
3	0	$10^{16}$	800
4	20	$10^{16}$	800

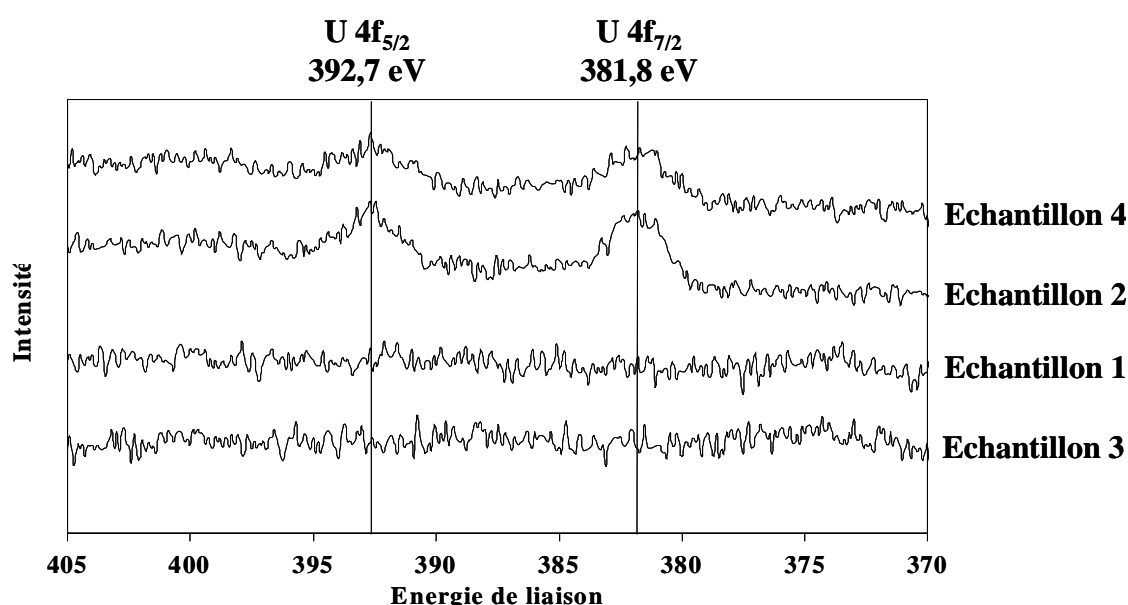
**Tableau 35** : Caractéristiques des échantillons de zircone analysés par XPS.

Les mesures ont été effectuées sur le doublet U  $4f_{7/2}$  et  $4f_{5/2}$ . La zircone étant isolante, les électrons détectés sont soumis à des effets de charge, déterminés par le déplacement du niveau C 1s du carbone de contamination ramené à 284,8 eV. Le tableau 36 récapitule les différentes énergies de liaison de la raie U  $4f_{7/2}$  en fonction de la valence de l'uranium.

Composé	UO <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	UO <sub>2</sub>	U
Degré d'oxydation	VI	Mixte	IV	0
Energie de liaison (eV)	381,9	381,1	380,3	377,3

**Tableau 36** : Energie de liaison des oxydes d'uranium [78, 79].

La figure 88 représente les spectres obtenus.



**Figure 88** : Spectres XPS des échantillons de zircone implanté pour les raies  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  de l'uranium.

Ces spectres montrent l'apparition d'un doublet à des énergies de liaison de 392,7 et 381,8 eV. S. Guibert et al. [79] ont montré que ce doublet est caractéristique d'une phase UO<sub>3</sub>. L'uranium est donc piégé en partie sous forme d'oxyde dans la zircone, et diffuse ainsi très lentement dans cette matrice. Ce phénomène expliquerait l'absence d'évolution des spectres expérimentaux obtenus précédemment.

La comparaison entre les mesures de diffusion thermique de l'iode et de l'uranium dans des matrices identiques de ZrO<sub>2</sub>/Zr renforce l'hypothèse du piégeage de l'uranium sous forme de UO<sub>3</sub>. Comparons nos résultats avec ceux obtenus par F. Brossard [9] qui a étudié la diffusion de l'iode dans la zircone en utilisant la même méthodologie que la nôtre. Il a mesuré un coefficient de diffusion apparent égal à  $1,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 800°C. Dans ce cas, la diffusivité de l'iode peut-être expliqué par son degré d'oxydation – 1, déterminé par XPS. En effet, sous

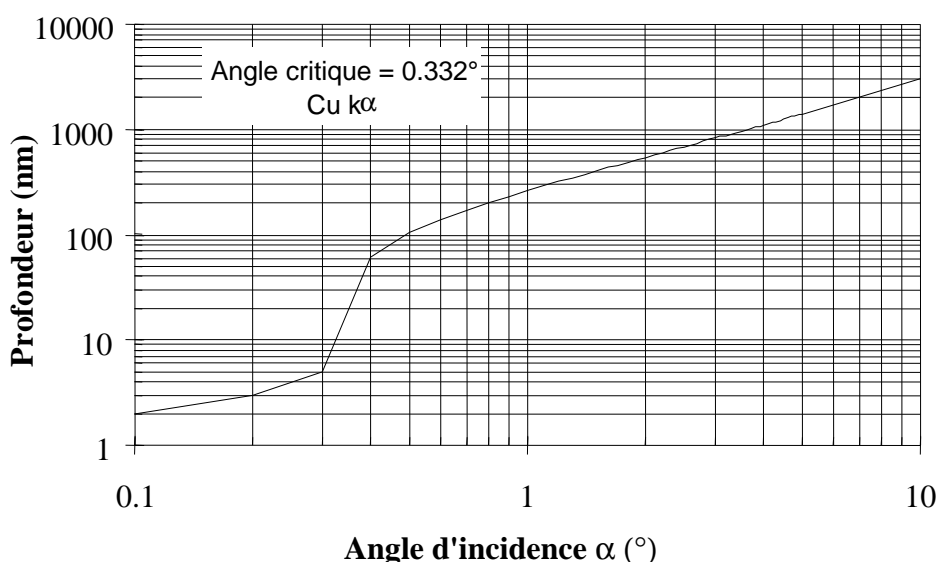
forme iodure, il ne peut donc pas se lier aux oxygènes de la zirconie. Dans une deuxième étape, nous avons voulu caractériser les phases cristallines de  $\text{UO}_3$ .

### *.III.3. Analyse cristallographique de la zirconie implantée par diffraction X en incidence rasante :*

L'avantage de la diffraction X en incidence rasante (angle d'incidence typiquement inférieur à  $1^\circ$ ) par rapport à la diffraction X classique est qu'elle permet de sonder l'extrême surface de l'échantillon (de 40 nm à un micron de profondeur).

#### *.III.3.1. Choix de l'angle d'incidence :*

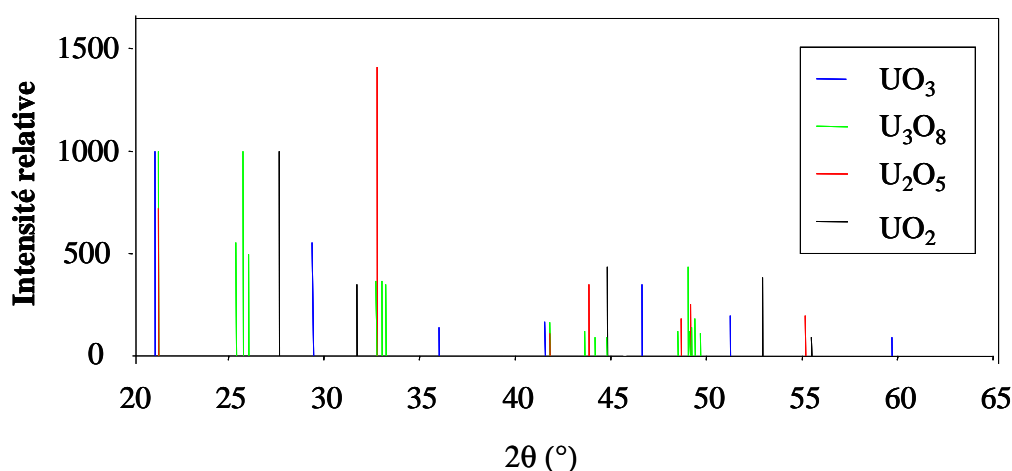
Afin de comparer la structure en surface et en profondeur, nous faisons varier l'angle d'incidence  $\alpha$ . A partir des données de M. Brunel [80], nous avons déterminé l'angle critique pour lequel il y a forte réflexion des rayons X sur le matériau et par conséquent une très faible pénétration de ceux-ci dans le matériau. La figure 89 représente la profondeur d'analyse en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$  dans le cas de la zirconie. L'angle critique est de  $0,33^\circ$  pour la longueur d'onde de la raie  $\text{K}\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). Nous avons choisi d'effectuer des mesures avec des angles d'incidence de  $0,5^\circ$  conduisant à l'analyse des 100 premiers nanomètres de l'échantillon.



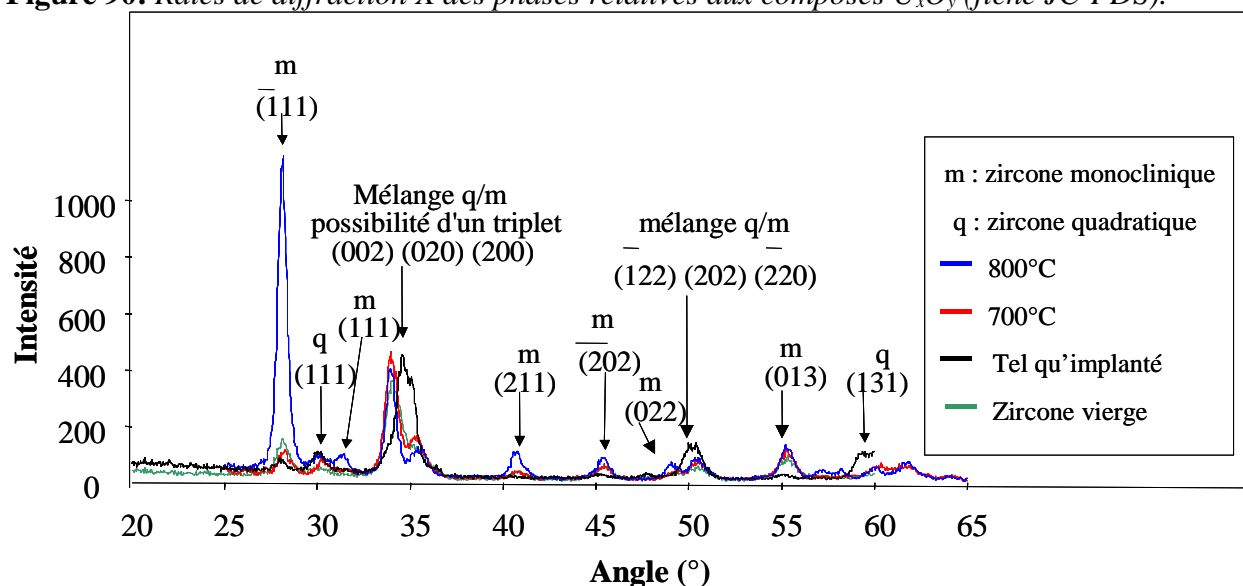
**Figure 89:** Correspondance théorique entre l'angle d'incidence d'analyse et la profondeur d'analyse dans la zirconie.

### .III.3.2.Analyse qualitative et identification des différentes raies :

Afin d'identifier les plans réticulaires (hkl) correspondant aux raies de diffraction nous avons utilisé les fiches JC-PDS de composés connus. Evidemment, nous avons cherché à mettre en évidence une phase  $\text{UO}_3$ . Ce composé est cubique dans nos conditions de température et de pression. Mais, nous avons aussi cherché l'éventuelle existence de phases de type  $\text{U}_x\text{O}_y$ . Les fiches correspondantes aux principaux oxydes d'uranium ont donc été sélectionnées :  $\text{UO}_3$  cubique (79-0807),  $\text{U}_3\text{O}_8$  monoclinique (76-1851),  $\text{U}_2\text{O}_5$  orthorhombique (84-0180) et  $\text{UO}_2$  cubique (73-2293). La figure 90 présente les raies principales de diffraction X de ces quatre fiches.



**Figure 90:** Raies de diffraction X des phases relatives aux composés  $U_xO_y$  (fiche JC-PDS).



**Figure 91:** Spectres de diffraction X en incidence rasante sur des échantillons vierges, tels qu'implantés, et implantés à 800 keV.

### .III.3.3.Résultats

La figure 91 présente les différents spectres obtenus pour des échantillons de zirconium tels qu'implantés en uranium (à 800 keV,  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>) et recuits à 700 et 800°C. De plus, il présente aussi un spectre réalisé sur un échantillon de zirconium non implanté.

Les spectres ne montrent aucun pic relatif à une quelconque phase UO<sub>3</sub>, ni à aucune phase cristalline que pourrait former l'uranium avec l'oxygène. La teneur en uranium des échantillons analysés est trop faible (3,5 % au maximum du profil) pour pouvoir donner lieu à des phases cristallines identifiables par diffraction de rayons X en incidence rasante.

En revanche, une étude de l'évolution des phases monoclinique et quadratique de la zirconium suivant les conditions de recuit et d'implantation a été réalisée. Le tableau 37 présente l'évolution de la phase quadratique par rapport à la phase monoclinique pour des échantillons de ZrO<sub>2</sub>/Zr vierge, implanté en uranium et recuits à 700 et 800°C. Ce pourcentage a été calculé à partir de l'expression (21) présentée dans le chapitre III.3.2.

Type d'échantillon	Pourcentage de phase quadratique
Vierge	20
Tel qu'implanté	36
Recuit à 700°C	16
Recuit à 800°C	6

**Tableau 37 :** Pourcentage volumique de zirconium quadratique contenu dans différents types d'échantillons.

La comparaison des pourcentages entre les échantillons vierges et tel qu'implantés montre que la phase quadratique est favorisée dès que l'uranium est implanté. Ce comportement est en bon accord avec D. Q. Peng et al. [81] et K. Poulard [56] qui ont montré que l'implantation d'un cation dans la zirconium favorise l'existence de la phase quadratique.

L'influence de la température de recuit a l'effet inverse sur le rapport volumique des phases : plus la température de recuit augmente, plus l'existence de la phase monoclinique est favorisée. Ce phénomène a été montré par T. Arina et al. [82] dans le Zircaloy-2 et 4.

En conclusion, toutes les raies présentes sur les spectres ont été identifiées, mais aucune raie correspondant à une phase d'uranium n'a pu être mise en évidence, soit du fait de la trop faible concentration en uranium, soit du fait de la formation d'un composé amorphe. Nous maintenons toutefois l'hypothèse que l'absence de diffusion observable de l'uranium dans la zirconium est liée à la formation d'un composé dont le degré d'oxydation de l'uranium est +6.

Alors que nous n'avons pas de données sur la diffusion de l'uranium dans le zirconium sous irradiation, nous pouvons comparer la diffusion thermique de l'uranium dans la zirconium avec la diffusion sous irradiation en conditions réacteur. La principale conclusion est l'accélération

significative de cette diffusion sous le flux de produits de fission, qui inhibe le piégeage de l'uranium observé en conditions thermiques.

# CONCLUSION

Ce travail de thèse a mis en évidence l'effet de l'irradiation par des ions lourds de haute énergie, simulant des produits de fission, sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone. Cette recherche a été menée dans un contexte lié à l'entreposage direct des assemblages de combustibles usés.

Nous avons étudié la matrice zirconium, qui est l'élément principal de l'alliage constituant les crayons de combustible, dans le but de simuler l'évolution de la face interne de la gaine (interface combustible/gaine). Des expériences en conditions réacteur ( $480^{\circ}\text{C}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  Pa) ont tout d'abord été réalisées en utilisant le réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Deux étapes ont été mises en évidence. D'une part, sous l'effet des irradiations (produits de fission, neutrons,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), le zirconium s'oxyde. La cinétique associée est linéaire en fonction du temps d'irradiation. Une vitesse d'oxydation a été obtenue, et elle vaut :  $1,3 \times 10^{17}$  at.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Puis, la diffusion de l'uranium dans la zircone précédemment formée se produit et a pu être mesurée ( $D = 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Ces résultats nous ont conduits à étudier spécifiquement les effets de l'irradiation des produits de fission sur l'oxydation du zirconium. Ce travail a été réalisé à partir d'une comparaison de données expérimentales sur l'oxydation thermique du zirconium avec les résultats obtenus sous irradiation. Les cinétiques d'oxydation thermique sont paraboliques, comportement caractéristique d'un mécanisme limité par la diffusion de l'oxygène à travers les premières couches de l'oxyde en formation. Nous avons vérifié que cette diffusion dépendait peu de la pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2}^{0,14}$ ). L'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans la zircone est de 1,4 eV.at<sup>-1</sup>, ce qui indique un mécanisme de diffusion lacunaire.

Ces données thermiques ont été comparées à l'oxydation du zirconium sous irradiation de  $^{129}\text{Xe}$  d'énergie 0,5 MeV/uma. Les cinétiques de diffusion de l'oxygène sont linéaires en fonction du temps d'irradiation. Les coefficients de diffusion obtenus sont de l'ordre de  $3 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. De plus, par diffraction de rayons X, nous avons montré que cette irradiation à haute énergie favorise la présence de zircone quadratique (alors que la phase thermodynamiquement la plus stable jusqu'à  $1170^{\circ}\text{C}$  est la phase monoclinique). Nous avons observé que les recuits à  $480^{\circ}\text{C}$  favorisent le retour à la phase monoclinique. Enfin, nous avons montré que l'augmentation de la vitesse d'oxydation du zirconium était liée à l'augmentation de la densité des lacunes induites par l'irradiation. En effet, les analyses MEB faites sur la tranche des échantillons ne révèlent aucune fissure caractéristique d'un oxyde classiquement post-transitoire. Nous avons ensuite montré que la contribution thermique du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la zircone était négligeable par rapport à la contribution due à l'irradiation ce qui indique que la diffusion de l'oxygène dans la zircone sous irradiation est quasi athermique à  $480^{\circ}\text{C}$ .

Nous avons analysé comparativement les effets induits par un faisceau de  $^{129}\text{Xe}^{19+}$  de 0,5 MeV/u, de fluence  $2,6 \times 10^{10}$  Xe.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (expérience GANIL) avec ceux induits par l'ensemble des produits de fission de l'ILL ( $10^{11}$  PF.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) sur l'oxydation du zirconium. Cette analyse



montre que le rendement d'oxydation du zirconium est fonction du nombre de défauts global créés sur toute l'épaisseur de l'échantillon irradié alors qu'à priori, nous pensions que seuls les défauts créés dans la couche d'oxyde jouaient un rôle sur sa croissance. Enfin, de tous les types d'irradiation présent en conditions réacteur, c'est l'irradiation par les produits de fission qui joue un rôle prépondérant sur l'oxydation du zirconium en conditions réacteur.

Le coefficient de diffusion apparent de l'uranium à 480°C dans la zircone en conditions réacteurs a été mesuré et vaut  $10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Notre étude a porté sur la diffusion de l'uranium dans l'oxyde. Pour différencier la diffusion dans l'oxyde du métal, nous avons réalisé une étude de la diffusion thermique de l'uranium dans la zircone et dans le zirconium par couplage implantation ionique/RBS, dans le but de déterminer l'effet des irradiations sur cette diffusion. Dans le zirconium, les coefficients de diffusion thermique apparents de l'uranium à plusieurs températures ont été mesurés et l'énergie d'activation correspondante a été évaluée à 1,2 eV.at<sup>-1</sup>. Cette faible énergie tend à indiquer un mécanisme de diffusion interstitiel [70]. Dans le cas de la zircone, aucun coefficient de diffusion thermique apparent n'a pu être mesuré. En effet, l'uranium implanté dans la matrice de zircone est piégé sous forme U(VI). Nous avons donc mis en évidence que l'irradiation par les produits de fission à l'ILL empêchait le piégeage de l'uranium dans la zircone puisqu'un coefficient de diffusion a pu être mesuré en conditions réacteur.

Nous pouvons enfin évoquer des perspectives de poursuite à ce travail. H. Matzke [30] a montré que, sous irradiation de produits de fission, la diffusion de l'uranium et du plutonium dans  $\text{UO}_2$  et  $(\text{U}, \text{Pu}) \text{O}_2$  était athermique jusqu'à la température de 1000°C. Nous avons mesuré la diffusion de l'uranium dans la zircone en conditions réacteur à la température de 480°C. Il serait donc nécessaire de mesurer cette diffusion à d'autres températures afin d'en déduire un éventuel effet athermique sur la diffusivité de l'uranium dans la zircone. Nous avons également envisagé d'effectuer prochainement des études de diffusion de l'uranium dans la zircone sous irradiation de  $^{129}\text{Xe}$  en utilisant la voie IRRSUD du GANIL afin de pouvoir déterminer le seul effet de l'irradiation des produits de fission sur la diffusion de l'uranium dans la zircone. Enfin, nous pouvons aussi envisager de réaliser des mesures de coefficients de diffusion d'autres actinides (tels que le plutonium ou l'américium, par exemple) dans la zircone. Ces données nous permettraient de mieux appréhender les capacités de la gaine en tant que première barrière à la diffusion des actinides dans le cas d'un entreposage direct des assemblages de combustible usé.

# ANNEXES 1 : Implantation ionique et RBS

Cette annexe est consacrée à la présentation des méthodes expérimentales utilisées pour l'implantation ionique et l'analyse par faisceaux d'ions.

## .II. Implantation ionique

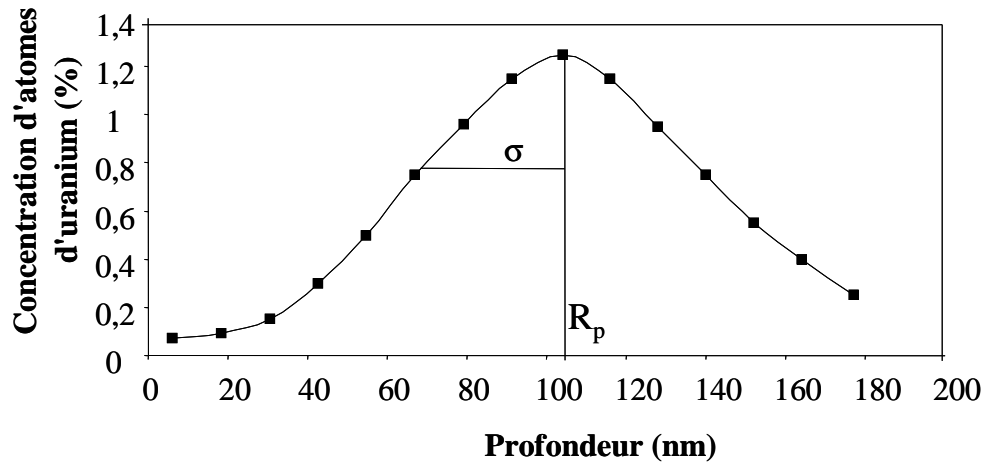
L'implantation ionique est une technique qui permet d'introduire un élément en quantité connue dans une matrice à une profondeur choisie. Le procédé consiste à accélérer des ions dans un domaine d'énergie allant du keV à plusieurs centaines de keV en direction de la surface du matériau. A ces énergies, les ions pénètrent dans la matière et s'immobilisent après des cascades de collisions dans les premières centaines de nanomètres.

Aux énergies d'implantation de quelques centaines de keV, les particules sont ralenties par interactions avec le cortège électronique des atomes du milieu, mais aussi par interactions avec les atomes de la matrice elle-même. Les interactions électroniques sont responsables de nombreuses excitations et ionisations capables de perturber les états de charge des ions. Par contre, les interactions avec les atomes ou interactions « nucléaires » provoquent surtout des déplacements en chaînes d'atomes, appelées cascades de collisions. Ce type d'interactions est responsable de dommages tels que la formation de lacunes et de défauts interstitiels. La durée d'une cascade de collisions, qui met en jeu le déplacement de plusieurs centaines d'atomes, est de l'ordre de  $10^{-13}$  à  $10^{-12}$  seconde.

Le profil de répartition en profondeur des ions implantés est théoriquement de type gaussien. Il est caractérisé par deux paramètres :

- le parcours projeté  $R_p$ , correspondant à la profondeur moyenne d'implantation des ions incidents.
- la dispersion notée  $\sigma$  qui correspond à l'écart type de la distribution.

Un exemple de distribution est donné sur la figure 92 dans le cas d'ions uranium 238 implantés dans la zircone à une énergie de 800 keV et une dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>.



**Figure 92 :** Exemple d'un profil de répartition d'ions implantés.

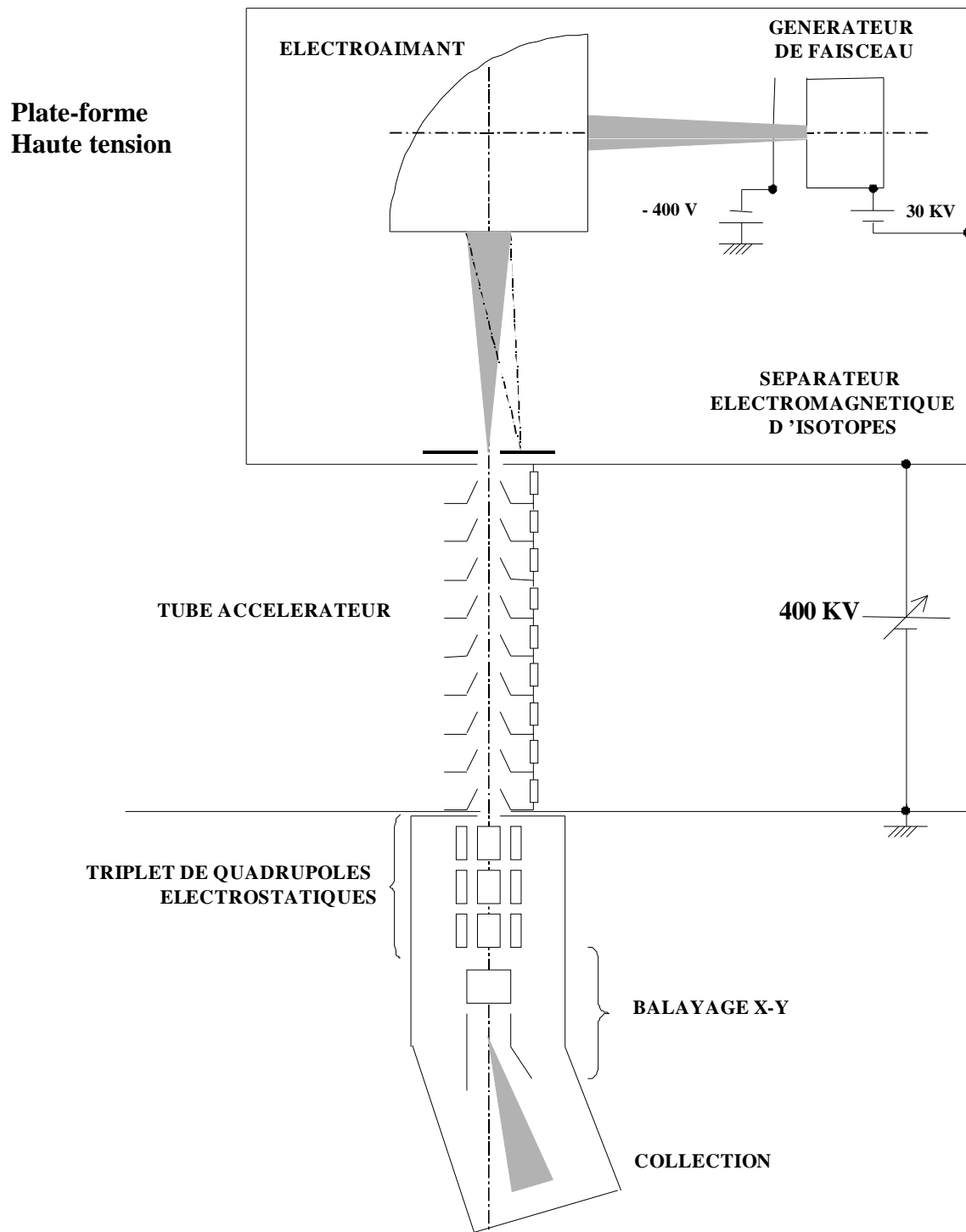
Les implantations ioniques ont été réalisées sur l'implanteur de l'IPNL dont la tension d'accélération varie de 70 kV à 400 kV. Pour des fluences peu élevées, il est possible de travailler avec des ions deux fois chargés et d'atteindre ainsi des énergie cinétique de 800 keV. L'implanteur est classiquement composé de trois parties : la source d'ions, l'électro-aimant d'analyse et la chambre de collection comme le montre la figure 93.

**La source d'ions** est constituée d'une chambre en graphite et d'une cathode chaude en tungstène émettant des électrons qui ionisent le gaz injecté ou le composé chimique vaporisé en général à l'état de chlorure. Pour des éléments très réfractaires, les composés sont chlorurés in situ par injection de tétrachlorure de carbone dans le four pouvant être porté jusqu'à une température de 1400°C.

Les ions ainsi créés sont ensuite accélérés par la différence de potentiel existant entre la source (portée à la haute tension de 30 kV) et l'électrode accélératrice (portée au potentiel de – 400V). **L'électro-aimant** d'analyse effectue ensuite une sélection des ions suivant le rapport  $q/m$  où  $q$  représente la charge de l'ion et  $m$  la masse de l'ion.

**Dans la chambre de collection**, un diaphragme permet de délimiter le faisceau d'ions à planter sur la cible qui est au potentiel de la terre. Une grille, à laquelle on applique une tension de -500 V, permet de rapatrier les électrons éjectés lors de l'implantation sur le porte-cible afin d'obtenir une mesure correcte du nombre de charges reçues par la cible. L'intégration de ce courant indique la dose d'éléments implantés, l'homogénéité est assurée par un balayage électrostatique en X et en Y du faisceau.

L'implanteur fonctionne avec un vide de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa dans la chambre d'implantation, obtenu par l'association de pompes turbomoléculaires et cryogéniques.



**Figure 93:** Schéma de l'implanteur-séparateur de haute énergie de l'IPNL.

## .IIAnalyse par faisceaux d'ions.

La méthode la plus couramment utilisée en analyse par faisceaux d'ions est la RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy).

### .II.1.Principe de l'analyse par rétrodiffusion élastique (RBS)

La RBS permet de déterminer les profils de répartition d'éléments sur des profondeurs allant de quelques nanomètres à quelques micromètres, selon le matériau et l'énergie du faisceau d'ions. Un accélérateur de type Van de Graaff produit des particules  $\alpha$  à des énergies de l'ordre du MeV. Ces particules rétrodiffusent élastiquement sur les atomes du matériau à analyser. La méthode RBS est basée sur deux principes physiques :

- la diffusion coulombienne.
- la perte d'énergie dans les solides.

Lorsqu'un ion de masse  $M_1$  de charge  $Z_1$  et d'énergie  $E_0$  interagit avec un noyau de masse  $M_2$  et de charge  $Z_2$ , il diffuse élastiquement dans la direction  $\theta$  (voir figure 94) avec l'énergie  $E_1$  inférieure à son énergie initiale  $E_0$  puisque le noyau diffuseur de masse  $M_2$  recule avec une énergie  $E_r$  appelée énergie de recul.

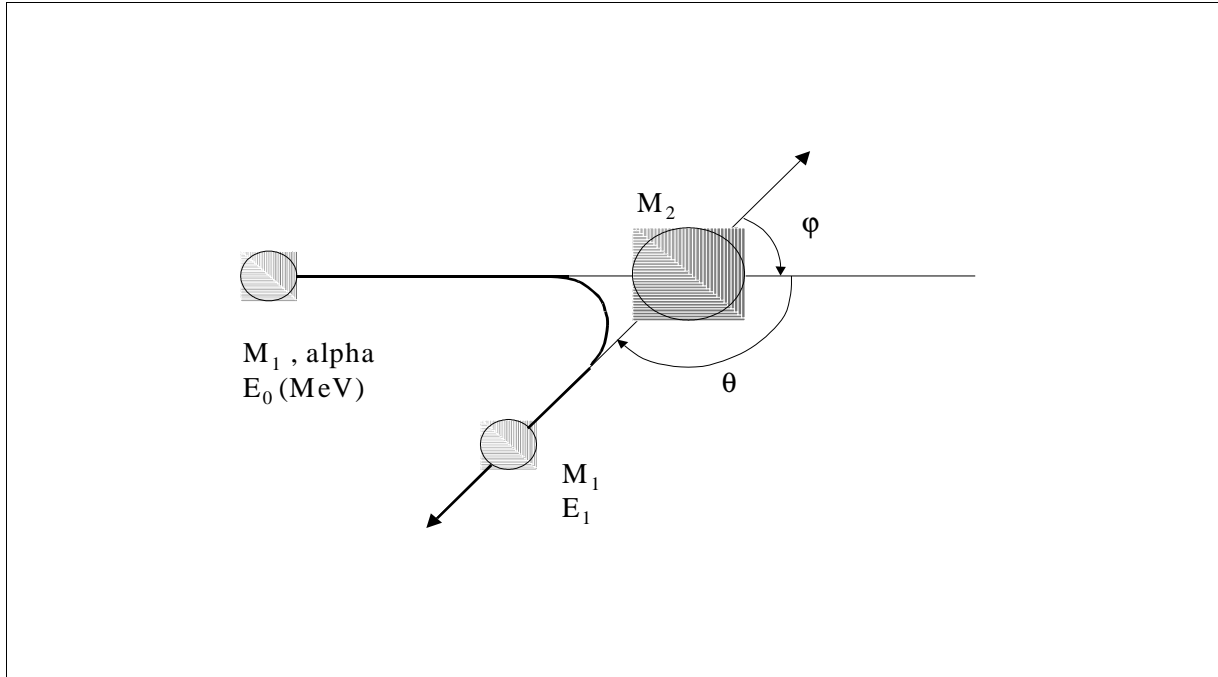
La conservation de l'énergie et de la quantité de matière permet d'écrire la loi cinématique de ce choc élastique [83]:

$$E_1 = K_{M_2} E_0 \quad (46)$$

où  $K_{M_2}$  est appelé *facteur cinématique de rétrodiffusion*:

$$K_{M_2} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (47)$$

$E_0$ ,  $M_1$  et  $\theta$  sont définis par les conditions expérimentales et sont donc connus. La mesure de l'énergie  $E_1$  permet l'identification du noyau diffuseur par la détermination de sa masse.



**Figure 94:** Représentation schématique de la diffusion élastique.

### .II.1.1. Localisation des atomes cibles en profondeur

- Perte d'énergie :

Sous un flux de particule  $\alpha$  d'énergie  $E_0$ , une faible partie est rétrodiffusée en surface de la cible avec une énergie  $E_1 = K_{M_2}E_0$ . La majorité des particules pénétrant dans la cible est ralentie par interactions avec les électrons du milieu en pénétrant dans la cible. Les particules sont alors rétrodiffusées à une profondeur  $X$  dans la cible à l'énergie  $E$  et ressortent avec une énergie  $E_X$  inférieure à  $E_1$ , ce qu'illustre la figure 95.

La perte d'énergie due au ralentissement des particules avant et après la rétrodiffusion dans la cible à la profondeur  $X$  par rapport à celles qui diffusent en surface s'écrit :

$$\Delta E = E_1 - E_X = [S].X \quad (48)$$

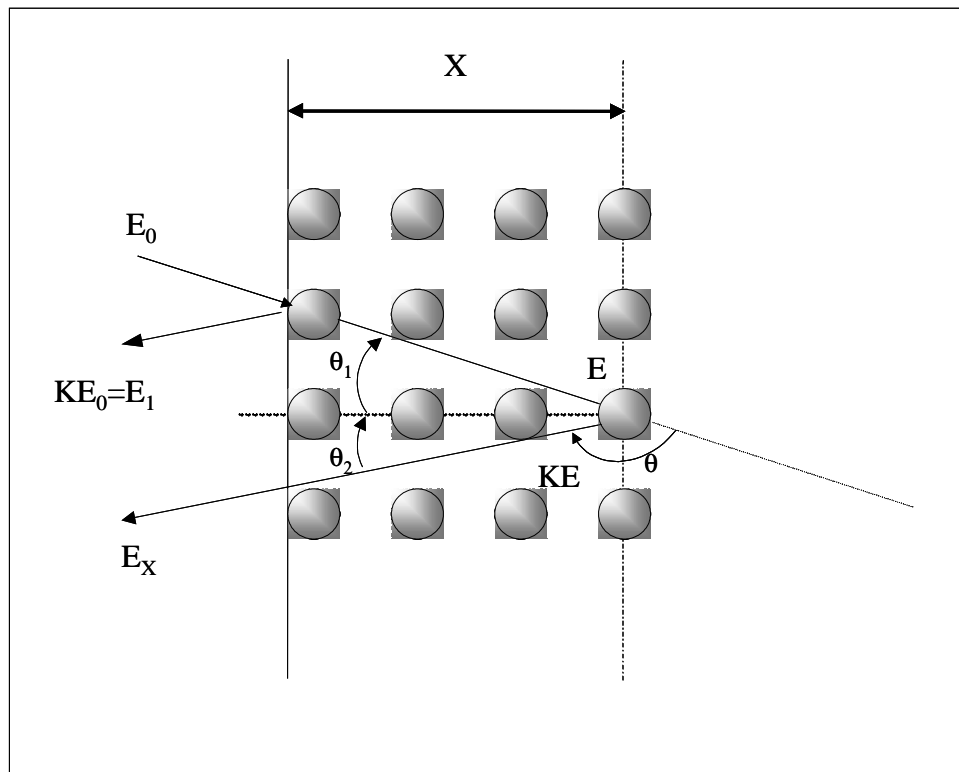
où  $[S]$  est le facteur de perte d'énergie. Il est caractéristique du matériau analysé et des conditions expérimentales.

On le définit pour des couches minces par :

$$[S] = \frac{K}{\cos\theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \quad (49)$$

où  $\left(\frac{dE}{dx}\right)$  est le pouvoir d'arrêt du matériau pour des  $\alpha$  à l'énergie incidente.

La relation n'est valable que si on admet que les pouvoirs d'arrêts sont constants sur l'épaisseur étudiée. Dans ce cas, la mesure de la perte d'énergie  $\Delta E$  et le calcul du facteur de perte d'énergie [S] donnent la profondeur à laquelle la rétrodiffusion s'est produite.



**Figure 95:** *Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur X d'une cible monoisotopique.*

Dans le cas où les couches sont épaisses, l'approximation ci-dessus n'est plus valable. Il faut alors recourir à un programme capable de simuler l'évolution des pouvoirs d'arrêts en fonction de l'épaisseur étudiée.

- Aspect quantitatif

La détermination quantitative des profils de concentration est basée sur :

- la détection et le comptage des particules rétrodiffusées.
- la mesure de l'énergie de ces particules.
- la connaissance des sections efficaces différentielles de diffusion élastique.

Pour chaque particule rétrodiffusée, le détecteur délivre une impulsion électrique. Les impulsions sont classées dans des canaux de largeur énergétique C. On peut alors déterminer la hauteur  $H_i$  du spectre à une énergie donnée.

$$H_i = \frac{N}{\cos\theta_1} \times Q \times \frac{C}{S(E_i)} \times \frac{(dE/dx)_{KE_i}}{E_i} \times \frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega} \times \Delta\Omega \quad (50)$$

avec : N: nombre d'atomes diffuseurs par  $\text{cm}^3$

Q : nombre de particules incidentes

C : largeur en énergie d'un canal sur le spectre

$S(E_i)$  : facteur de perte d'énergie pour l'énergie  $E_i$

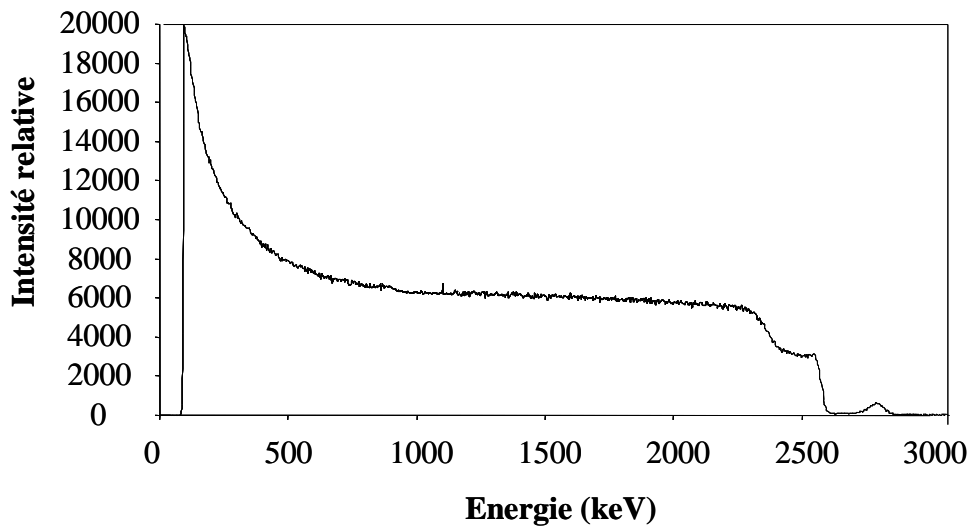
$E_i$  : énergie des particules juste avant rétrodiffusion

$KE_i$  : énergie des particules juste après la rétrodiffusion

$\frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega}$  : section efficace différentielle moyenne ( $\text{cm}^2.\text{Sr}^{-1}$ )

$\Delta\Omega$  : angle solide de détection

On peut ainsi déterminer le nombre de particules rétrodiffusées pour chaque énergie des  $\alpha$ , c'est à dire à toute profondeur. Un programme de simulation permet de reproduire les spectres expérimentaux en ajustant les concentrations des différents éléments de la cible en fonction de la profondeur découpée en tranches d'épaisseurs connues [84]. Il permet donc de passer du spectre expérimental « distribution du nombre de particules rétrodiffusées en fonction de leur énergie » au profil de répartition « pourcentage atomique en fonction de la profondeur ». La précision de telles mesures est estimée à 10 % près. Cette incertitude est due à la méthode RBS elle-même, mais aussi aux erreurs liées à l'exploitation des spectres bruts lors des simulations. A titre d'illustration, la figure 96 représente la distribution énergétique des particules alpha rétrodiffusées sur un échantillon de zircone implantée en uranium.



**Figure 96:** Exemple de la distribution énergétique des particules  $\alpha$  rétrodiffusées sur un échantillon de zircone implantée en uranium.



## .II.1.2.Résolution en profondeur

La résolution en profondeur  $\delta x$  est reliée à la dispersion totale en énergie  $\delta E_t$  par la relation :

$$\delta x = \frac{\delta E_t}{[S]} \quad (51)$$

où :  $[S]$  est le facteur de perte d'énergie.

Cette dispersion énergétique  $\delta E_t$  a deux causes distinctes : les conditions expérimentales (ouverture angulaire et résolution énergétique du détecteur, dispersion énergétique de l'accélérateur) et les phénomènes liés au ralentissement des particules (straggling). Elle s'exprime par :

$$\delta E_t = \sqrt{\delta E_D^2 + \delta E_{st}^2 + \delta E_{MS}^2 + \delta E_G^2} \quad (52)$$

avec :  $\delta E_D$  est la résolution en énergie du système de détection. Dans nos conditions expérimentales, pour une détection de particules  $\alpha$  de 3 MeV, elle est de l'ordre de 12 keV.

$\delta E_{MS}$  est la contribution de la diffusion multiple. Celle-ci n'intervenant qu'à basse énergie ( $E < 1$  MeV), elle sera considérée dans notre cas comme négligeable.

$\delta E_G$  est la contribution du facteur géométrique qui correspond à l'élargissement provoqué par l'ouverture angulaire du détecteur.

$\delta E_{st}$  est la contribution due à la dispersion en énergie du faisceau à la suite d'une traversée d'épaisseur  $x$  de matériau.

Les trois premières grandeurs sont fixes et connues car liées au poste expérimental. Par contre, la dispersion due à la perte d'énergie varie à la fois avec la profondeur sondée et avec la masse de l'atome rétrodiffuseur. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\delta E_{st} = \sqrt{\left( K \times Z_1 \times 1,2 \cdot 10^{-9} \times \sqrt{\frac{Z_2 N \Delta x}{|\cos \theta_1|}} \right)^2 + \left( Z_1 \times 1,2 \cdot 10^{-9} \times \sqrt{\frac{Z_2 N \Delta x}{|\cos \theta_2|}} \right)^2} \quad (53)$$

où :  $Z_1$  et  $Z_2$  sont les numéros atomiques de la particules incidentes et de l'atome cible.  
 $N$  : le nombre d'atomes cibles par gramme.  
 $\Delta x$  : l'épaisseur de la cible en  $\text{g.cm}^{-2}$ .  
 $K$  : le facteur cinématique.

La dispersion totale en énergie  $\delta E_t$  peut être obtenue expérimentalement de manière simple. La dispersion mesurée à la surface d'une cible monoisotopique par rétrodiffusion est équivalente à la dispersion totale liée aux fluctuations de perte d'énergie.

Pour des particules  $\alpha$  incidentes de 3 MeV qui rétrodiffusent sur le zirconium, le facteur de perte d'énergie est de  $1,58 \text{ keV} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ . Ainsi, la résolution en surface pour des particules  $\alpha$  incidentes de 3 MeV est de l'ordre de 13 nm dans la zirconium. Cette valeur va toutefois se détériorer avec la profondeur sondée en raison de la fluctuation de la perte d'énergie.

Nos expériences sont réalisées auprès de l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL. Nous allons donner le principe de fonctionnement de l'accélérateur et présenter la chambre d'analyse.

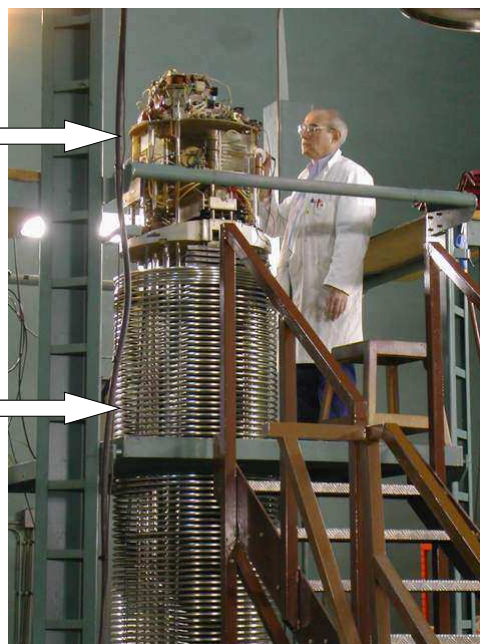
## *.II.2.Les moyens expérimentaux utilisés en analyse par faisceau d'ions*

### *.II.2.1.L'accélérateur Van de Graaff de 4 MV de l'IPNL.*

Cet accélérateur produit une haute tension de façon entièrement électrostatique. Une courroie isolante est chargée par ionisation en passant devant un peigne métallique relié à une alimentation de +40kV située au bas de la colonne accélératrice. A l'autre extrémité de la colonne accélératrice, un peigne métallique relié au dôme collecte les charges transportées, et ce, jusqu'à une différence de potentiel maximale de 4 MV entre le dôme et la terre. Afin d'éviter les claquages cet ensemble est placé dans une cuve en acier rempli d'un mélange d'azote et de CO<sub>2</sub> sous 2 MPa de pression. La source d'ions est installée sur une plate – forme située à l'intérieur du dôme et portée à la même tension que celui-ci (voir figure 97). A l'intérieur de la colonne accélératrice les particules se délaient dans un vide de 10<sup>-4</sup> Pa. La tension accélératrice est répartie le long d'un empilement de disques métalliques et d'isolants qui permettent de focaliser le faisceau jusqu'à l'électroaimant dont le rôle est de trier les ions accélérés en fonction de leur vitesse, de leur charge et de les dévier sur l'une des différentes voies d'expériences. Des pointes corona permettent d'écouler une partie des charges apportées par la courroie. Leur mouvement est asservi à la mesure du courant des lèvres en sortie de l'aimant ce qui permet d'asservir la tension d'accélération et d'obtenir une résolution en énergie de 1/1000. Le long de la voie d'analyse, après l'aimant, un système de quadripôles permet de focaliser le faisceau sur une section de 1 mm<sup>2</sup> au niveau de la cible. De plus, un piège à azote liquide installé sur la voie de faisceau permet d'éviter la pollution par les hydrocarbures (voir figure 98).

Dôme: Terminal haute tension et source d'ions

Colonne accélératrice



**Figure 97:** Photographie de la source d'ion et de la colonne d'accélération de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL. Le tank d'acier a été retiré pour faire cette photographie.

Tank d'azote

Quadripôles

Chambre d'analyse



**Figure 98:** Photographie de la voie d'analyse RBS de l'IPNL.

### .II.2.2.La chambre d'analyse.

Un système de pompage cryogénique permet de d'obtenir un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  Pa dans la chambre d'analyse et la présence d'un piège à azote liquide autour du porte cible permet de réduire la contamination en carbone des échantillons analysés.

Le porte cible est orientable et peut recevoir 4 cibles. Il est isolé afin de permettre la mesure du courant induit par les particules incidentes sur la cible. La polarisation de  $-300$  V d'une grille entourant le porte cible permet de retourner les électrons secondaires vers la cible et d'assurer une reproductibilité de la mesure du courant de faisceau.

La détection des particules rétrodiffusées est réalisée à l'aide d'un détecteur semi-conducteur silicium dont la résolution nominale en énergie est de 12 keV. Ce détecteur est placé à un angle fixe de  $172^\circ$  par rapport à la direction du faisceau, la surface de détection est délimitée par un collimateur de diamètre 4 mm placé devant le détecteur. Un préamplificateur, placé à proximité du détecteur, permet d'amplifier le signal électrique du détecteur et de le reproduire sous une faible impédance, ce qui permet son transport jusqu'à l'amplificateur. Ce dernier amplifie à nouveau le signal, et le met en forme en optimisant le rapport signal sur bruit. Il est ensuite envoyé à un convertisseur analogique digital qui permet, associé à une mémoire, de réaliser un spectre d'amplitude des impulsions. Cette dernière étant proportionnelle à l'énergie déposée dans le détecteur, le spectre, après étalonnage, devient un spectre énergétique.



## ANNEXE 2 : Théorie de la diffusion sous irradiation

Lorsqu'on soumet un matériau à un flux de particules tels que neutrons, protons, alphas, fragments de fission, électrons, et dès que l'énergie des particules atteint un certain seuil, elles provoquent dans le réseau la formation de défauts de Frenckel (ou paires de Frenckel) [29]. Ces défauts sont composés d'une lacune et d'un interstitiel. Leur nombre dépend de la nature des particules incidentes, de leur énergie et de leur flux.

Pendant toute la durée de l'irradiation, les défauts sont créés à taux constant. Cependant, dès que l'on se place à des températures où ils sont mobiles, ils peuvent disparaître en suivant différents mécanismes :

$$\left\{ \begin{array}{l} l + i \rightleftharpoons 0 \\ i + s \rightleftharpoons s \\ l + s \rightleftharpoons s \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (54) \\ (55) \\ (56) \end{array}$$

La relation (54) exprime la recombinaison d'une lacune (noté l) et d'un interstitiel (noté i), et la relation (55) l'élimination d'un interstitiel sur un puits de défauts ponctuels (noté s) pour la relation allant de gauche à droite et l'émission d'un interstitiel à partir du puits (qui est une source dans ce cas là) pour le sens inverse. Quant à la relation (56), elle exprime l'absorption ou l'émission d'une lacune par un puits.

Tous ces phénomènes étant simultanés, la concentration de défauts dans le matériau atteint un équilibre au bout d'un certain temps. On dit que l'on a atteint le régime stationnaire de création de défauts. Le temps au bout duquel cet équilibre est atteint dépend du matériau, de la nature des particules incidentes et de la température. Dans le cas où l'on se place à très basse température, quelques degrés Kelvin, les défauts ne sont pas mobiles et l'état stationnaire n'est jamais atteint.

Lors d'une diffusion classique, la diffusion des atomes intervient par la création de lacunes thermiques dans le matériau [29] :

$$D^* = D_l \cdot C_l + D_i \cdot C_i \quad (57)$$

Avec : •  $D^*$  : coefficient de diffusion de l'espèce.

- $D_l$  et  $D_i$  : coefficients de diffusion des lacunes et interstitiels.
- $C_l$  et  $C_i$  : concentrations des lacunes et interstitiels.

Or, dans le cas d'un matériau soumis uniquement à des phénomènes thermiques, la concentration d'interstitiels est négligeable par rapport à celle des lacunes. En effet, les énergies de formation varient de 0,5 à 3 eV pour les lacunes et de 4 à 5 eV pour les interstitiels [85].

On peut donc écrire :

$$D_{th} = D_l \cdot C_l^{th} \quad (58)$$

Avec : •  $D_{th}$  : coefficient de diffusion thermique de l'espèce.  
 •  $C_l^{th}$  : concentration de lacunes purement thermiques.

Dans le cas d'un échantillon sous irradiation, viennent s'ajouter aux lacunes thermiques les défauts de Frenckel. Les lacunes et interstitiels créés lors de l'irradiation diffusent eux-aussi, amplifiant ainsi la diffusion des atomes dans la matrice. On peut alors écrire à partir de l'expression (57) :

$$D^* = C_i \cdot D_i + (C_l - C_l^{th}) \cdot D_l + C_l^{th} \cdot D_l \quad (22)$$

$$D^* = D^{*irr} + D^{*th}$$

L'expression (22) permet de faire apparaître, par comparaison au coefficient thermique  $D_{th}$ , l'accroissement du coefficient de diffusion dû aux effets d'irradiation. Le coefficient global de diffusion  $D^*$  est donc la somme d'une contribution  $D^{*irr}$  due à l'irradiation, et d'une contribution thermique  $D^{*th}$ .

Les évolutions des concentrations des lacunes et interstitiels suivent la loi générale de la diffusion à laquelle viennent s'ajouter des termes de production, de recombinaison et d'annihilation des lacunes et des interstitiels. Le système d'équations différentielles (59) obtenu [86] est :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l}{\partial t} = D_l \cdot \frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2} + G_l - K_l \cdot (C_l - C_l^{th}) - K_{il} \cdot C_i \cdot C_l \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + G_i - K_i \cdot C_i - K_{il} \cdot C_i \cdot C_l \end{cases} \quad (59)$$

avec: •  $G_l$  et  $G_i$ : taux de production de lacunes et d'interstitiels, ces termes sont directement proportionnels à l'intensité du faisceau irradiant. De plus, suivant l'énergie de ce dernier, ils peuvent dépendre de la profondeur.

•  $K_l \cdot (C_l - C_l^{th})$  et  $K_i \cdot C_i$  correspondent respectivement à l'annihilation des lacunes et interstitiels aux sources fixes que sont les surfaces.

•  $K_{il} \cdot C_i \cdot C_l$  correspond aux phénomènes de recombinaisons (nous avons négligé les phénomènes de recombinaisons faisant intervenir plus d'une lacune et d'un interstitiel).

Pour résoudre ce système, nous supposons que l'état stationnaire est atteint, ainsi la concentration des défauts est constante en fonction du temps. Trois cas peuvent être établis, correspondant à trois régimes de température :

• un régime de haute température pour lequel la concentration de lacunes produites par l'équilibre thermique est assez élevé pour que  $C_l^{th} \gg C_i$ : il n'y a aucun effet de l'irradiation sur la diffusion.

• un régime de température intermédiaire pour lequel l'annihilation des défauts sur les puits prédomine.

- un régime de basse température pour lequel les défauts ponctuels s'éliminent par recombinaison.

Les coefficients de diffusion vont donc évoluer de façon différente selon le cas considéré.

### **Cas 1 : Régime de températures élevée et intermédiaire.**

Les défauts sont très mobiles. A l'état stationnaire, (59) devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l}{\partial t} = G_l - K_l.(C_l - C_l^{th}) = 0 \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = G_i - K_i.C_i = 0 \end{cases} \quad (60)$$

Seuls restent les termes relatifs à l'annihilation des défauts. De plus,  $K_i$  et  $K_l$  sont directement proportionnels à la fréquence de saut atomique des interstitiels et des lacunes et à la longueur de ces sauts [86] comme le montrent les expressions (61) :

$$\begin{cases} K_l = \alpha_l.v_l.\lambda_l^2 \\ K_i = \alpha_i.v_i.\lambda_i^2 \end{cases} \quad (61)$$

avec: •  $\alpha_l$  et  $\alpha_i$ : constantes caractéristiques du matériau.  
 •  $v_l$  et  $v_i$ : fréquences des sauts atomiques des lacunes et interstitiels.  
 •  $\lambda_l$  et  $\lambda_i$ : longueurs des sauts atomiques des lacunes et interstitiels.

A l'aide de la théorie atomique de la diffusion, nous pouvons écrire l'expression des coefficients de diffusion en utilisant les termes de fréquences et amplitudes des sauts atomiques. Nous pouvons donc écrire dans le cas des lacunes :

$$D_l = C_l.v_l.\lambda_l^2 \quad (62)$$

Il faut noter que la relation (62) reste valable pour les coefficients de diffusion d'atomes ou d'interstitiels.

En combinant (60), (61) et (62), le système suivant est obtenu :

$$\begin{cases} D_l = \frac{G_l}{\alpha_l} + C_l^{th}.v_l.\lambda_l^2 \\ D_i = \frac{G_i}{\alpha_i} \end{cases} \quad (63)$$

Or, comme le coefficient de diffusion thermique peut être exprimé par la relation (64) :

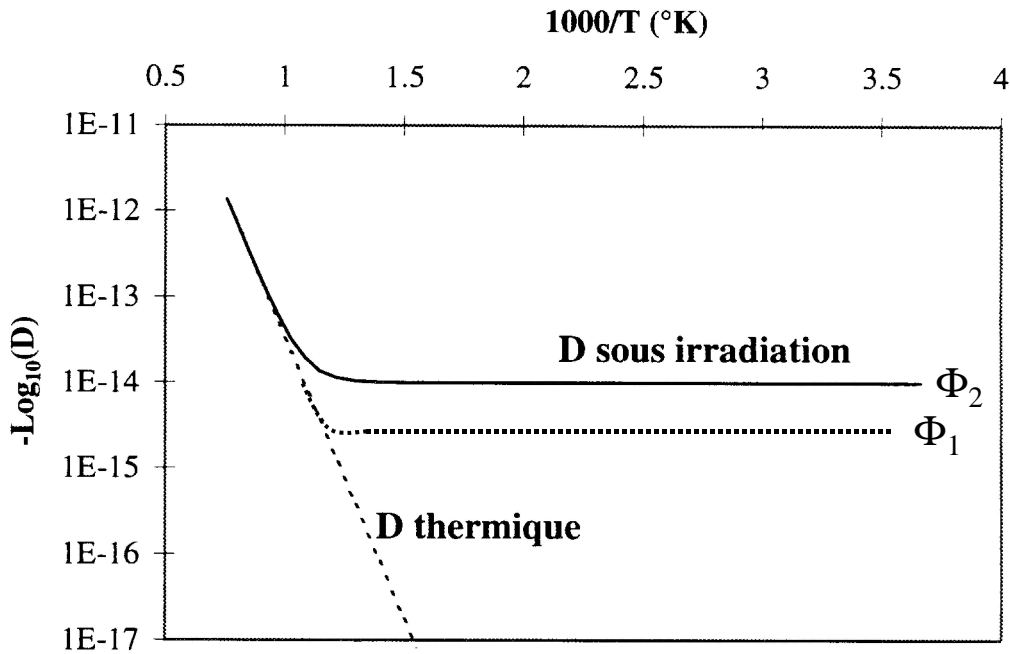
$$D_{th} = C_l^{th}.v_l.\lambda_l^2 \quad (64)$$

le système (63) devient :



$$\begin{cases} D_l = \frac{G_l}{\alpha_l} + D_{th} \\ D_i = \frac{G_i}{\alpha_i} \end{cases} \quad (65)$$

La figure 99 montre un exemple de diagramme d'Arrhenius tiré de la littérature [87]. Deux régimes de diffusion sont clairement observés en fonction de la température. Par conséquent, tant que nous nous plaçons à des températures où la diffusion thermique est négligeable devant  $\frac{G_l}{\alpha_l}$ , le coefficient de diffusion  $D^*$  de l'espèce sous irradiation donné par la relation (57) est indépendant de la température (régimes de températures intermédiaires), mais proportionnel à l'intensité du faisceau irradiant. En revanche, pour des températures plus élevées, le phénomène de diffusion est régi par la seule diffusion thermique (régime de hautes températures).



**Figure 99** [87] : *Diagramme d'Arrhenius d'une diffusion sous irradiation dans le cas où l'annihilation prédomine ( $\Phi_2 > \Phi_1$ ).*

### Cas 2 : Régime de basse température.

Dès que la température est plus faible que précédemment, les mécanismes de recombinaisons prédominent. Ainsi, à l'état stationnaire, le système d'équation (59) devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l}{\partial t} = G_l - K_{il} \cdot C_i \cdot C_l = 0 \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = G_i - K_{il} \cdot C_i \cdot C_l = 0 \end{cases} \quad (66)$$

Seuls restent les termes relatifs aux recombinaisons. La recombinaison entre une lacune et un interstitiel se résume à un saut atomique de l'interstitiel vers la lacune. Le facteur  $K_{il}$  correspond donc à la fréquence de saut  $v_i$  des interstitiels. Si on suppose que les concentrations de lacunes et d'interstitiels sont égales, on peut écrire :

$$C_l = C_i = \sqrt{\frac{G}{v_i}} \quad (67)$$

En combinant (62) et (67), on obtient le système (68) :

$$\begin{cases} D_l = \left( \sqrt{\frac{G_l}{v_l}} + C_l^{th} \cdot v_l \cdot \lambda_l^2 \right) \\ D_i = \sqrt{\frac{G_i}{v_i}} \cdot v_i \cdot \lambda_i^2 \end{cases} \quad (68)$$

Or, à basse température,  $C_l^{th}$  est négligeable, (68) devient donc :

$$\begin{cases} D_l = \sqrt{\frac{G_l}{v_l}} \cdot v_l \cdot \lambda_l^2 \\ D_i = \sqrt{\frac{G_i}{v_i}} \cdot v_i \cdot \lambda_i^2 \end{cases} \quad (69)$$

La fréquence de saut pour les lacunes et les interstitiels est un phénomène thermiquement activé, elles suivent donc une loi d'Arrhenius :

$$\begin{cases} v_l = A_l \cdot \exp\left(\frac{-E_l}{k \cdot T}\right) \\ v_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k \cdot T}\right) \end{cases} \quad (70)$$

avec : •  $A_i$  et  $A_l$  : facteurs pré-exponentiels.

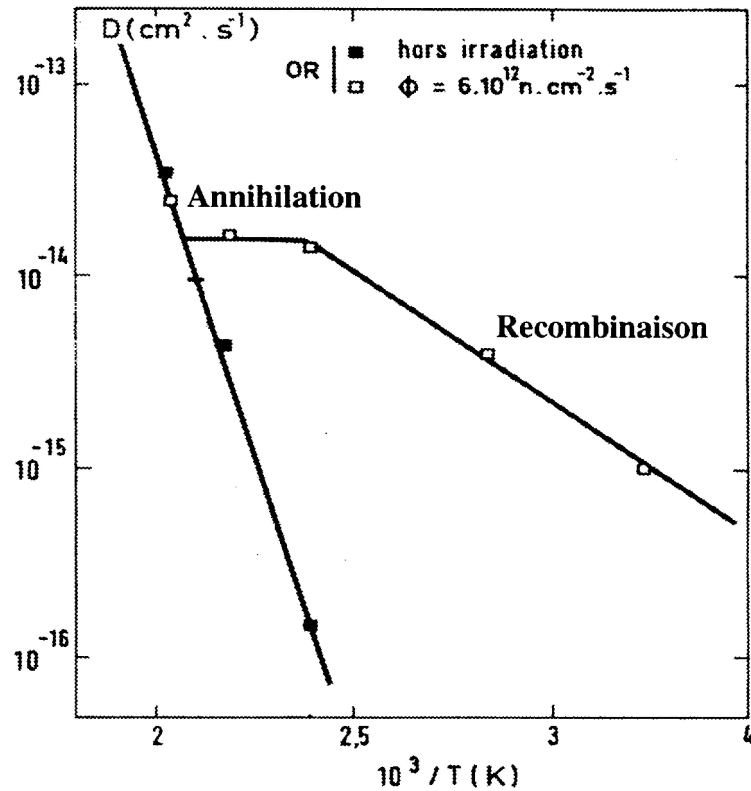
•  $E_i$  et  $E_l$  : énergies d'activation de saut d'un interstitiel et d'une lacune.

En combinant (69) et (70), on obtient :

$$\begin{cases} D_l = \sqrt{\frac{G_l}{A_i}} \cdot A_i \cdot \exp\left(\frac{-(E_l - 1/2 \cdot E_i)}{k \cdot T}\right) \cdot \lambda_i^2 \\ D_i = \sqrt{G_i \cdot A_i} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{2 \cdot k \cdot T}\right) \cdot \lambda_i^2 \end{cases} \quad (71)$$

A basse température, le coefficient de diffusion dépend de la température, et le facteur prépondérant de cette variation est l'énergie d'activation des fréquences de sauts des lacunes et des interstitiels.

En conclusion, l'ensemble des phénomènes est résumé sur la figure 100. A haute température, les données de la figure 99 sont retrouvées, et dès que la température diminue, le domaine de prédominance des recombinaisons de défauts apparaît. On peut noter que le domaine de température où les phénomènes de recombinaisons et d'annihilation sont en compétition est restreint.



**Figure 100** [29] : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'or dans l'aluminium métal sous irradiation de neutrons.

# Références bibliographiques

- [1] [www.andra.fr](http://www.andra.fr).
- [2] Revue *Clefs* du CEA, ISSN 0298-6248 ; N°46 ; **printemps 2002**.
- [3] T. Hirabayashi, T. Sato, C. Sagawa, N. M. Masaki, M. Saeki, T. Adachi ; *Distributions of radionucléides on and in spent nuclear fuel claddings of pressurised water reactors* ; Journal of Nuclear Materials ; vol 174 ; pp 45-52 ; **1990**.
- [4] J. Lefèvre ; *Les déchets nucléaire* ; édité par Eyrolles ; collection CEA ; **1986**.
- [5] [www.edf.fr](http://www.edf.fr).
- [6] H. Doubre ; *Les déchets de la fission nucléaire* ; tiré du site internet <http://e2phy.in2p3.fr/2001/Doubre-tot.doc>.
- [7] H. Bailly ; *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides : conception et comportements* ; édité par H. Bally, D. Ménessier et C. Prunier ; **1996**.
- [8] M. Salvatores, A. Zaetta ; *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique* ; édité par R. Turlay, Société Française de Physique ; p 93 ; **1996**.
- [9] F. Brossard ; *Etude de la migration de l'iode dans la zircone : Application au stockage des coques* ; Thèse de doctorat, UCBL ; **1999**.
- [10] M. S. Veschchunov, A. M. Volchek ; *On the kinetics of UO<sub>2</sub> interaction with molten Zircaloy at high temperatures* ; Journal of Nuclear Materials ; vol 188 ; p 177-182 ; **1992**.
- [11] A. Denis, E. A. García ; *Simulation with the HITO code of the interaction of Zircaloy with uranium dioxide and steam at high temperatures* ; Journal of Nuclear Materials ; vol 185 ; p 96-113 ; **1991**.
- [12] Y. Guérin ; *Comportement en réacteur des matériaux combustibles dans Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides* édité par H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier ; p 81-163 ; **1996**.
- [13] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings ; *Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel: a thermochemical approach* ; Journal of Nuclear Materials ; vol 152 ; p 301-309 ; **1987**.
- [14] H. Kleykamp ; *The chemical state of the fission products in oxide fuels* ; Journal of Nuclear Materials ; vol 131 ; p 221-246 ; **1985**.

[15] C. Lemaignan ; *Etat des alliages de Zr après irradiation* ; compte-rendu DTP/SECC n°96-010A ; CEA Grenoble ; **1996**.

[16] A. Berthet, B. Kapusta, R. Traccucci ; *L'assemblage combustible des réacteurs à eau sous pression dans Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides* édité par H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier ; p 283-456 ; **1996**.

[17] J-H Zhang, *Hydruration du zircaloy-4 et étude de la distribution de l'hydrogène dans une gaine de combustible REP*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Paris, **1992**.

[18] B. Cox and H. Harwell, *Recent developpements in zirconium alloy corrosion technology*, Progress in Nuclear Energy, Serie IV, Technology Engineering and safety, pp.166-188, **1961**.

[19] G. Carlot ; *Diffusion de l'iode dans le zirconium : influence des éléments d'alliage de et de l'hydruration* ; Thèse de doctorat, UCBL, **2000**.

[20] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale, Tome IX* édité par MASSON et C<sup>ie</sup>, **1963**.

[21] C. Madic, *Communications personnelles*.

[22] G. Koehly, C. Madic, M. Lecomte, J. Bourges, J. L. Saulze, J. C. Broudic; *Décontamination de déchets solides contaminés en émetteur  $\alpha$  et récupération du plutonium* ; CEA, Rapport à la commission des communautés européenne, EUR 14466 FR ; **1993**.

[23] J. Bourges, M. Lecomte, J. C. Broudic, M. Masson, D. Laluque, J. P. Lecourt; *Décontamination de déchets solides contaminés en émetteur  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en vue de leur déclassification en terme de stockage* ; Rapport à la commission des communautés européenne, EUR 15804 FR ; **1994**.

[24] P.Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale, Tome XV* édité par MASSON et C<sup>ie</sup>, **1963**.

[25] [www.ill.fr](http://www.ill.fr): Site internet de l'ILL.

[26] H. Faust, A. Chevarier, N. Chevarier, J. C. Duclot, N. Millard-Pinard, N. Moncoffre ; *Alteration of fuel cladding tubes measured by fission fragment spectroscopy on-line*; Inter. Workshop on Nuclear Fission, Pont d'Oye, Belgique, Edité par C. Wagemans, O. Serot, P. D'hont, World Sc., Proc. 267; **1999**.

[27] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark; *The stopping an range of ions in solids*; Pergamon press, new York; **1985**.

[28] W. G. Driscoll, W. Vaughan; *Handbook of Optics*; Ed. Mc GRAW-HILL.

[29] J. Philibert; *Diffusion et transport de matière dans les solides* ; édité par LES EDITIONS DE LA PHYSIQUE ; **1985**.

[30] Hj. Matzke; *Radiation enhanced diffusion in  $UO_2$  and  $(U, Pu)O_2$* ; Radiation effects ; vol 75 ; pp 317-325 ; **1983**.

[31] A. Höh, Hj. Matzke; *Fission-enhanced self-diffusion of uranium in  $UO_2$  and UC*; Journal of nuclear materials ; vol 48 ; pp 157-164 ; **1973**.

[32] Hj. Matzke; *Radiation damage effects in nuclear materials*; Nuclear Instruments and Methods in physics Research B ; vol 32 ; pp 455-470 ; **1988**.

[33] W. H. Hocking, R. A. Verall, I. J. Muir; *Migration behaviour of iodine in nuclear fuel*; Journal of nuclear materials ; vol 294 ; pp 45-52 ; **2001**.

[34] Hj. Matzke; *Radiation damage in crystalline insulators, oxides and ceramic nuclear fuels*; Radiation effects ; vol 64 ; pp 3-33 ; **1982**.

[35] P. Deydier, *Etude de l'oxydation en milieu aqueux à 360°C d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) traité par implantation ionique*, Thèse de doctorat, UCBL, **1988**.

[36] C. Donnet ; *Caractérisation physico-chimique de céramiques thermomécaniques traitées par implantation ionique* ; Thèse UCBL ; **1990**.

[37] C. Lemaignan, A. T. Motta ; *Zirconium alloy in nuclear application* ; tiré de *Materials and technology (vol 10)* édité par R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer ; **1994**.

[38] A. Grandjean and Y. Serruys, *Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 273, pp. 111-115, **1999**.

[39] B. Cox and J. P. Pemsler, *Diffusion of oxygen in growing zirconia films*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 28, pp. 73-78, **1968**.

[40] J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Waldier and H. Weidinger, *Raman spectroscopy study of the tetragonal-to -monoclinic transition in zirconium oxide scales and determination of overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of  $O^{18}$* , Zirconium in the nuclear industry : Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, pp. 416-436, **1991**.

[41] S. Kass, *Aqueous corrosion of the Zircaloy at low temperature*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 28, pp. 315-321, **1969**.

[42] M. Suzuki and S. Kawasaki, *Oxidation of Zircaloy cladding in air*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 140, pp. 32-43, **1986**.

[43] D. Pêcheur ; *Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliage de zirconium (Impact sur la cinétique d'oxydation d'alliage de zirconium)* ; Thèse de doctorat, CEA ; **1993**.

[44] C. Roy and B. Burgess, *A study of the stresses generated in zirconia films during the oxidation of zirconium alloys*, Oxidation of metals, Vol. 2, n° 3, pp. 235-261, **1970**.

[45] D. H. Bradhurst and P. M. Heuer, *The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of zircaloy-2*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 37, pp. 35-47, **1970**.

[46] H. E. Evans, D. J. Norfolk and T. Swan, *Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of stress in protective oxide layer*, Journal of the Electrochemical Society : Solid State Science and Technology, Vol. 125, n°7, pp. 1180-1185, **1978**.

[47] G.P. Sabol and S. B. Dalgaard, *The origin of the cubic rate law in zirconium alloy oxidation*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 122, pp. 316-317, **1975**.

[48] E. A. Garcia and J. Kovacs, *Diffusion model for the oxidation of zirconium at 573 and 623 K*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 210, pp.78-83, **1994**.

[49] B. Griggs, H. P. Maffei and D. W. Shannon, *Multiple rate transition in the aqueous corrosion of Zircaloy*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 109, n° 8, pp. 665-668, **1962**.

[50] J. Godlewski, *How the tetragonal Zirconia is stabilised in the oxide scale that is formed on a zirconium alloy corroded at 400°C in steam*, Zirconium in the nuclear industry : Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, pp. 663-686, **1994**.

[51] International Atomic Energy Agency, *Waterside corrosion of zirconium alloy in nuclear power plants*, IAEA-TECDOC-996, IAEA, Vienna, **1998**.

[52] J. S. Bryner, *The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633 K water*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 82, pp. 84-101, **1979**.

[53] M. Parise, *Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium : étude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal-oxyde*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, **1996**.

[54] C. C. Dollins, B. M. Berquist and J. Jurisch, *A model for the oxidation of zirconium-based alloys*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 113, pp. 19-24, **1983**.

[55] Y. Adda, J. Philibert ; *La diffusion dans les solides, tome I* ; Presses universitaires de France ; **1966**.

[56] K. Poulard ; *Etude l'influence de la corrosion en milieu basique sur le relâchement d'activité par la zircone : application au stockage des coques* ; Thèse de doctorat, UCBL ; **2001**.

[57] W. D. Wingery, J. Pappis, M. E. Doty, D. C. Hill; *Oxygen ion mobility in cubic  $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$* ; Journal of the European Ceramic Society; vol 42, pp35; **1959**.

[58] F. J. Keneshea, D. L. Douglass; *Diffusion of oxygen in zirconia as a function of oxygen pressure.*; Oxidation-Metals; vol 3, pp1-14; **1971**.

[59] J. Bebuigne, P. Lehr; *Corrosion sèche du zirconium non allié.* ;Proceeding IAEA symposium Corrosion of reactor materials, Salzburg; p105; **1962**.

[60] B. Cox, C. Roy; *Transport of oxygen in oxide films on zirconium determined by the nuclear reaction  $^{17}O(^3He, \alpha)^{16}O$* ; AECL 2350.

[61] J. Nakamura, M. Hashimoto, T. Otomo, S. Kawasaki ; *Effects of oxygen partial pressure on oxidation of Zircaloy* ; Journal of Nuclear Materials ; vol 200 ; p 256-264 ; **1993**.

[62] J. Bénard; *L'oxydation des métaux, tome II: Monographies* ; édité par Gauthier-Villars & Cie éditeur ; **1964**.

[63] *Laboratory portrait : New developments for interdisciplinary research at GANIL* ; Nuclear Physics News; vol. 10; 14-19; **2000**.

[64] R. N. Garvie, P. S. Nicholson ; *Phase analysis in zirconia systems*; Journal of American Ceramic society; vol 155; pp 303-305; **1972**.

[65] B. D. Cullity ; *Elements of X-ray diffraction*; 2<sup>nd</sup> edition; édité par Addison-Wesley publishing Co; **1978**.

[66] K. E. Sickafus, Hj. Matzke, Th. Hartmann, K. Yasuda, J. A. Valdez, P. Chodak, M. Nastasi and R. A. Verrall, *Radiation damage effects in zirconia*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 274, pp. 66-77, **1999**.

[67] D. Simeone, J. L. Bechade, D. Gosset, A. Chevarier, P. Daniel, H. Pilliaire, G. Baldinozzi; *Investigation on the zirconia phase transition under irradiation*; Journal of Nuclear Materials; vol 281; pp 171-181; **2000**.

[68] D. Simeone, D. Gosset, J. L. Bechade, A. Chevarier; *Analysis of the monoclinic-tetragonal phase transition of zirconia under irradiation*; Journal of nuclear Materials; vol 300; p 27-38; **2002**.

[69] A. Benyagoub, F. Couvreur, S. Bouffard, F. Levesque, C. Dufour, E. Paumier; *Phase transformation induced in pure zirconia by high energy heavy ion irradiation*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B; vol 175-177; pp 417-421; **2001**.

[70] G. M. Hood ; *Point defect diffusion in  $\alpha$ -Zr*; Journal of Nuclear Materials ; vol 159; p 149-175; **1988**.

[71] A. Höh, Hj. Matzke;  *$\alpha$ -spectroscopy as a tool to measure very small diffusion coefficients*; Nuclear Instruments and Method; vol 114; pp 459-465; **1974**.

[72] Y. Legoux, J. Mérini; *Diffusion thermique d'éléments actinides implantés par réaction nucléaire dans le tantale* ; Journal of the Less-Common Metals ; vol 166 ; p141-152 ; **1990**.

[73] J. A. Leavitt, L. C. McIntyre Jr., M. D. Ashbaugh, J. G. Oder, Z. Lin, B. Dezfouly-Arjomandy; *Cross sections for 170.5° backscattering of  $^4\text{He}$  from oxygen for  $^4\text{He}$  energies between 1.8 and 5.0 MeV*; Nuclear Instruments and Methods in physics Reseach B ; vol 44 ; p 260-265 ; **1990**.

[74] G. Amsel, D. David et al; *Analyse à l'aide d'une méthode nucléaire des impuretés introduites dans les métaux par leur préparation d'état de surface: application au zirconium*; Journal of Nuclear Materials ; vol 29; p 114-153; **1962**.



[75] A. Gentils, L. Thomé, J. Jagielski, F. Garrido ; *Concentration-triggered fission product release from zirconia: consequences for nuclear safety*; Journal of Nuclear Materials ; vol 300 ; pp 266-269 ; **2001**.

[76] F. Brossard, N. Chevarier, N. Moncoffre, Ph. Sainsot, D. Crusset, H. Jaffrezic; *Thermal iodine release of surface-implanted iodine in zirconia and its affect on hull disposal*; Journal of Nuclear Materials ; vol 279 ; p 153-161 ; **2000**.

[77] CEA; *Statistique appliquée à l'exploitation des mesures, tome I* ; édité par MASSON ; **1978**.

[78] N. Ollier, M. J. Guittet, M. Gautier-Soyer, G. Panczer, B. Champagnon, P. Jollivet ; *U environment in leached SON68 type glass: a coupled XPS and time-resolved photoluminescence spectroscopy study*; Optical materials ; accepté pour publication ; **2003**.

[79] S. Guilbert, M. J. Guittet, N. Barré, M. Gautier-Soyer, P. Trocellier, D. Gosset, Z. Andriambololona ; *Dissolution of UO<sub>2</sub> in Boom clay water in oxidising conditions: an XPS study*; Journal of Nuclear Materials ; vol 282 ; pp 75-82 ; **2000**.

[80] M. Brunel; *Rayons X rasants et surface*; Journal de physique IV ; Colloque, vol 6 ; p 321 ; **1996**.

[81] D. Q. Peng, X. D. Bai, X. W. Chen, Q. G. Zhou ; *The air oxidation behavior of lanthanum ion implanted zirconium at 500°C*; Nuclear Instruments and Methods in physics Reseach B ; vol 201 ; pp 589-594 ; **2003**.

[82] T. Arina, T. Masuzumi, H. Furuya, K. Idemisu, Y. Inagaki ; *The oxidation kinetics and the structure of the oxide film on Zircaloy before and after the kinetic transition*; Journal of Nuclear Materials ; vol 294 ; pp 148-153 ; **2001**.

[83] W. K. Chu and al; *Backscattering spectrometry*; édité par Academic Press; **1979**.

[84] R. Somatri-Bouamarane; *Caractérisation des éléments carbone, azote, oxygène et métal réfractaire dans les dépôts binaires et ternaires à base de silicium par méthode d'analyse utilisant les faisceaux d'ions* ; Thèse de doctorat, UCBL ; **1996**.

[85] Y. Quéré ; *Physique des matériaux* ; édité par EDITION MARKETING, **1988**.

[86] D. M. Myers, D. E. Amos, D. K. Brice ; *Modeling of enhanced diffusion under ion irradiation* ; Journal of applied Physics ; vol 47 ; n°5 ; p1812-1819; **1976**.

[87] P. Martin ; *Etude des mécanismes de diffusion thermique et de diffusion sous irradiation alpha des terres rares dans les apatites* ; Thèse de doctorat, UCBL ; **1999**.

# Liste des figures

FIGURE 1: LE CYCLE DU COMBUSTIBLE EN FRANCE. [4].....	15
FIGURE 2: SCHÉMA D'UN ASSEMBLAGE COMBUSTIBLE REP DE 900 MWÉ. [7]. .....	17
FIGURE 3: COMPOSITION DU COMBUSTIBLE IRRADIÉ PENDANT 3 ANS DANS UN REP DE 1000 MWÉ. [8].....	18
FIGURE 4: COUPE SCHÉMATIQUE D'UN CRAYON COMBUSTIBLE DANS LE RÉACTEUR. PF ET AN REPRÉSENTENT RESPECTIVEMENT L'IMPLANTATION DES PRODUITS DE FISSION ET DES ACTINIDES [9].....	20
FIGURE 5: CINÉTIQUE DE CORROSION DU ZIRCALOY-4 : (1) : CONDITIONS ISOTHERMES EN AUTOCLAVE À 346 ET 354°C, (2) EN BOUCLE EXPÉRIMENTALE À 346°C, (3) EN RÉACTEUR À EAU PRESSURISÉE À 346°C (EFFET CUMULÉ DES CONDITIONS THERMIQUES ET DU FLUX NEUTRONIQUE). [7].....	21
FIGURE 6 [3] : ACTIVITÉ DES ÉMETTEURS $\alpha$ SUR LES FACES INTERNE ET EXTERNE DE LA GAINÉ EN FONCTION DU TAUX DE COMBUSTION (BURN- UP).....	24
FIGURE 7: DISTRIBUTION EN NOMBRE DE MASSE DES FRAGMENTS DE FISSION INDUITE PAR NEUTRONS THERMIQUES POUR LES NOYAUX $^{233}\text{U}$ ET $^{239}\text{Pu}$ [24].....	27
FIGURE 8: EXEMPLE D'UNE INSTALLATION D'ENTREPOSAGE DE TYPE CASEMATE BÉTON [2].....	30
FIGURE 9: RÉSEAU DE GALERIES ET DE PUITS D'UN ENTREPOSAGE EN SUB- SURFACE À FLANC DE COLLINE. L'ACCÈS À L'ENTREPÔT SE FERAIT À L'HORIZONTALE DEPUIS LA BORDURE DU RELIEF [2].....	31
FIGURE 10: SCHÉMA SIMPLIFIÉ DU SPECTROMÈTRE LOHENGRIN DE L'INSTITUT LAUE LANGEVIN. [25].....	34
FIGURE 11: SCHÉMA SIMPLIFIÉ D'UNE CHAMBRE D'IONISATION, (PA : SYSTÈMES DE PRÉAMPLIFICATIONS, RC : RÉSISTANCES DE CHARGES).....	35
FIGURE 12: SCHÉMA DE PRINCIPE DE L'EXPÉRIENCE, L'ENSEMBLE ÉTANT SOUS UN VIDE SECONDAIRE DE L'ORDRE DE $5 \times 10^{-3}$ PA.....	37
FIGURE 13: EXEMPLE DE SPECTRE ÉNERGÉTIQUE : M=90, Q=18, CIBLE D' $\text{UO}_2$ , TIRR= 15,5 H.....	38
FIGURE 14: COUPE SCHÉMATIQUE DE LA CIBLE UTILISÉE À L'ILL.....	39
FIGURE 15: EVOLUTION DU MAXIMUM DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DU TEMPS. L'INCERTITUDE CORRESPOND À LA TAILLE DES POINTS EXPÉRIMENTAUX.....	40

<b>FIGURE 16: CAS DE L'URANIUM : DÉPLACEMENTS DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION DE LA FEUILLE DE ZROX.....</b>	<b>41</b>
<b>FIGURE 17: CAS DU PLUTONIUM: DÉPLACEMENTS DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION DE LA FEUILLE DE ZROX.....</b>	<b>42</b>
<b>FIGURE 18: CINÉTIQUE D'OXYDATION DU ZIRCONIUM SOUS IRRADIATION, SOUS <math>5 \times 10^{-3}</math> PA ET À UNE TEMPÉRATURE ESTIMÉE À 400°C.....</b>	<b>45</b>
<b>FIGURE 19: EVOLUTIONS DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION POUR UNE CIBLE DE UO<sub>2</sub> ET UNE CIBLE DE PUO<sub>2</sub>..</b>	<b>46</b>
<b>FIGURE 20: SCHÉMA DE PRINCIPE DU MONTAGE DU PYROMÈTRE DANS LA VOIE PN1 DE L'ILL.....</b>	<b>48</b>
<b>FIGURE 21 : SCHÉMA DE LA CHAMBRE DE TEST DU PYROMÈTRE.....</b>	<b>48</b>
<b>FIGURE 22 : SCHÉMA DU MONTAGE UTILISÉ POUR ÉTALONNER LE PYROMÈTRE.....</b>	<b>49</b>
<b>FIGURE 23 : COEFFICIENT DE RÉFLECTANCE DE L'OR, DE L'ALUMINIUM ET DE L'ARGENT EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE. [28].....</b>	<b>49</b>
<b>FIGURE 24: SCHÉMA DU MONTAGE PAR RÉFLEXION UTILISÉ POUR TESTER LE PREMIER MIROIR.....</b>	<b>50</b>
<b>FIGURE 25: SCHÉMA DU MONTAGE UTILISÉ POUR ÉTALONNER LE PYROMÈTRE PAR RÉFLEXION AVEC 2 MIROIRS.....</b>	<b>51</b>
<b>FIGURE 26 : TRANSMISSION D'UNE LAME DE QUARTZ 214-P D'ÉPAISSEUR 2 MM EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE DU RAYONNEMENT INCIDENT.....</b>	<b>52</b>
<b>FIGURE 27 : SCHÉMA DU MONTAGE UTILISÉ POUR ÉTALONNER LE PYROMÈTRE PAR RÉFLEXION AVEC 2 MIROIRS ET LE HUBLOT EN QUARTZ. ....</b>	<b>52</b>
<b>FIGURE 28 : EVOLUTION DE L'ÉNERGIE AU MAXIMUM DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES ET DE LA TEMPÉRATURE DE LA CIBLE EN FONCTION DU TEMPS POUR LES MASSES 90 ET 136. L'INCERTITUDE(À PART POUR LA VARIATION DE TEMPÉRATURE) CORRESPOND À LA TAILLE DES POINTS EXPÉRIMENTAUX.....</b>	<b>53</b>
<b>FIGURE 29: DÉPLACEMENTS DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION DANS LA FEUILLE DE ZROX POUR LA MASSE 90. .</b>	<b>55</b>
<b>FIGURE 30: DÉPLACEMENTS DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION DANS LA FEUILLE DE ZROX POUR LA MASSE 136.....</b>	<b>56</b>
<b>FIGURE 31 : CINÉTIQUES D'OXYDATION DU ZIRCONIUM SOUS IRRADIATION, SOUS <math>5 \times 10^{-3}</math> PA À LA TEMPÉRATURE DE 480°C. LES COURBES EN POINTILLÉS REPRÉSENTENT LES CINÉTIQUES AVANT LE CHANGEMENT D'ORIGINE DES TEMPS, LES COURBES EN TRAITS PLEINS</b>	

REPRÉSENTENT LES CINÉTIQUES APRÈS CHANGEMENT D'ORIGINE DES TEMPS.....	57
FIGURE 32 : EVOLUTION DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION POUR LA MASSE 90.....	58
FIGURE 33: EVOLUTION DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION POUR LA MASSE 136.....	58
FIGURE 34: REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA RÉPONSE ÉNERGÉTIQUE CORRESPONDANT À LA CIBLE D'UO <sub>2</sub> .....	59
FIGURE 35: REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA RÉPONSE ÉNERGÉTIQUE CORRESPONDANT AU DÉPÔT D'UO <sub>2</sub> AYANT DIFFUSÉ DANS LA ZIRCONÉ.....	60
FIGURE 36 : EXEMPLE DE SPECTRE DE DIFFUSION DE L'URANIUM DANS ZRO <sub>2</sub> POUR $D = 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ET POUR 668 H D'IRRADIATION.....	61
FIGURE 37: REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA SIMULATION DE L'ÉLARGISSEMENT DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES DES PRODUITS DE FISSION.....	62
FIGURE 38: RÉSULTATS DE LA SIMULATION DANS LE CAS DE LA MASSE 90 ET POUR 668,1 HEURES D'IRRADIATION DE DIFFUSION.....	63
FIGURE 39: PROFIL DE DIFFUSION DE L'URANIUM DANS LA ZIRCONÉ EN CONDITION RÉACTEUR, À 480°C ET APRÈS 668,3 H D'IRRADIATION AVEC $D = 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .....	63
FIGURE 40 [32]: DIFFUSION ASSISTÉE PAR DÉPÔT D'ÉNERGIE DE L'URANIUM OU DU PLUTONIUM DANS UO <sub>2</sub> , (U, PU)O <sub>2</sub> , U(C, N), UN, (U, PU)C, (U, PU)(C, N) ET (U, PU)N. NOTRE VALEUR DE D DANS ZRO <sub>2</sub> A ÉTÉ AJOUTÉE.....	65
FIGURE 41 [35] : DIAGRAMME DE PHASE ZIRCONIUM-OXYGÈNE.....	68
FIGURE 42 [36] : REPRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES MAILLES ÉLÉMENTAIRES DES PHASES DE ZRO <sub>2</sub> .....	68
FIGURE 43 [35] : DIAGRAMME PRESSION TEMPÉRATURE POUR LA ZIRCONÉ.....	69
FIGURE 44 [37] : EXEMPLE DE CINÉTIQUE D'OXYDATION CLASSIQUE DU ZIRCOLOY-4 PAR L'OXYGÈNE, L'EAU OU LA VAPEUR D'EAU.....	70
FIGURE 45 : MONTAGE UTILISÉ POUR EFFECTUER LES RECUITS SOUS VIDE DÉGRADÉ DU ZIRCONIUM ET DE LA ZIRCONÉ.....	74
FIGURE 46 : SPECTRES RBS (EA= 1 MEV) D'UN ÉCHANTILLON DE ZR NON RECUI ET D'ÉCHANTILLON DE ZR RECUI À 400°C PENDANT 2H ET 18H.....	75
FIGURE 47 : CINÉTIQUES D'OXYDATION THERMIQUE DU ZIRCONIUM AUX TEMPÉRATURES DE RECUI DE 350, 400 ET 450°C ET À $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ .....	77
FIGURE 48: CINÉTIQUES D'OXYDATION THERMIQUE DU ZIRCONIUM EN FONCTION DE SOUS $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (SYMBOLES PLEINS) ET SOUS PRESSION ATMOSPHÉRIQUE (SYMBOLES VIDES). LA CINÉTIQUE OBTENUE À 350°C AINSI QUE LES BARRES D'ERREURS ONT ÉTÉ VOLONTAIREMENT OMISES SUR CETTE FIGURE.....	78

FIGURE 49: DIAGRAMME D'ARRHENIUS DE LA DIFFUSIVITÉ DE L'OXYGÈNE DANS LA ZIRCONÉ ENTRE 350 ET 600°C. L'INCERTITUDE EST REPRÉSENTÉE PAR LA TAILLE DES POINTS EXPÉRIMENTAUX. D EST EXPRIMÉ EN CM <sup>2</sup> .S-1..	80
FIGURE 50 : SCHÉMA DE LA VOIE IRRSUD.....	82
FIGURE 51 : SCHÉMA DE LA CELLULE D'IRRADIATION UTILISÉE SUR LA VOIE IRRSUD.....	83
FIGURE 52 : SCHÉMA DE LA CIBLE UTILISÉE À IRRSUD, A) UNE VUE DE FACE, ET B) UNE VUE DE CÔTÉ.....	83
FIGURE 53: CINÉTIQUES D'OXYDATION DU ZIRCONIUM SOUS IRRADIATION DE 129XE SOUS 5X10-3 PA ET À 480°C ET À 280°C.....	85
FIGURE 54 : CLICHÉS DE LA TRANCHE DE L'ÉCHANTILLON OXYDÉ AU GANIL À 480°C PENDANT 47 H. GROSSISSEMENT : 5 K. LE CLICHÉ DE GAUCHE EST OBTENU EN MODE SE, CELUI DE DROITE EN MODE BSE.....	87
FIGURE 55: SCHÉMA DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL DU SPECTROMÈTRE X..	88
FIGURE 56: RAIES DE DIFFRACTION X DE ZRO <sub>2</sub> MONOCLINIQUE, ZRO <sub>2</sub> QUADRATIQUE ET DU ZIRCONIUM (FICHE JC-PDS).....	89
FIGURE 57: SPECTRES DE DIFFRACTION X DES ÉCHANTILLONS IRRADIÉS AU GANIL À 480°C. POUR RAISON DE CLARTÉ, SEUL LES SPECTRES OBTENUS POUR TROIS FLUENCES D'IRRADIATION ONT ÉTÉ TRACÉS.....	90
FIGURE 58: SPECTRES DE DIFFRACTION X DES ÉCHANTILLONS IRRADIÉS AU GANIL À 280°C. POUR RAISON DE CLARTÉ, SEUL LES SPECTRES OBTENUS POUR TROIS FLUENCES D'IRRADIATION ONT ÉTÉ TRACÉS.....	92
FIGURE 59: COMPARAISON ENTRE LES CINÉTIQUES D'OXYDATION THERMIQUE ET SOUS IRRADIATION DU ZIRCONIUM À 280 ET 480°C.....	94
FIGURE 60: COMPARAISON DU NOMBRE D'ATOMES D'OXYGÈNE AJOUTÉS EN FONCTION DE LA FLUENCE.....	96
FIGURE 61: NOMBRE DE LACUNES FORMÉES DANS LA ZIRCONÉ EN FONCTION DE LA PROFONDEUR PAR DES IONS 117IN DE 82,5 MEV CALCULÉES PAR SRIM-2003.....	99
FIGURE 62: EXEMPLE SCHÉMATIQUE DE QUATRE TRAJECTOIRES DES IONS DANS LA FEUILLE DE ZIRCONIUM : A) DANS LE CAS OÙ $\alpha = 0$ . B) DANS LE CAS OÙ $0 < \alpha < \alpha_C$ . C) DANS LE CAS OÙ $\alpha = \alpha_C$ . D) DANS LE CAS OÙ $\alpha_C < \alpha < 90^\circ$ .....	100
FIGURE 63: NOMBRE DE LACUNES FORMÉES DANS LA ZIRCONÉ ET LE ZIRCONIUM EN FONCTION DE LA PROFONDEUR PAR DES IONS 129XE DE 50 MEV CALCULÉ PAR SRIM-2003.....	102
FIGURE 64 : RÉCAPITULATIF DU MODE OPÉRATOIRE.....	107
FIGURE 65 : SCHÉMA DU MONTAGE POUR L'OXYDATION DES ÉCHANTILLONS.....	108

<b>FIGURE 66 : EXEMPLE D'UN PROFIL D'URANIUM IMPLANTÉ À 800 KEV DANS DU ZIRCONIUM (FIGURE DE GAUCHE), AINSI QUE LE PROFIL DE CONCENTRATION DE LACUNES PRODUITES PAR L'IMPLANTATION DE L'URANIUM DANS LE ZIRCONIUM (FIGURE DE DROITE).....</b>	<b>109</b>
<b>FIGURE 67 : SPECTRE RBS (EA= 3 MEV) D'UN ÉCHANTILLON DE ZIRCONIUM IMPLANTÉ À 400 KEV POUR UNE DOSE DE 1016 AT.CM-2.....</b>	<b>110</b>
<b>FIGURE 68 : PROFIL DE DISTRIBUTION DE L'URANIUM IMPLANTÉ OBTENU APRÈS TRAITEMENT DU SPECTRE RBS EXPÉRIMENTAL PRÉSENTÉ FIGURE 67.....</b>	<b>111</b>
<b>FIGURE 69 : EVOLUTION DE LA SECTION EFFICACE DE LA RÉACTION 160 (<math>\alpha, \alpha</math>)160 EN FONCTION DE L'ÉNERGIE CINÉTIQUE DES <math>\alpha</math> INCIDENTS [73]..</b>	<b>112</b>
<b>FIGURE 70: SPECTRE NBS D'UN ÉTALON DE ZIRCONIUM OBTENUE À 3,05 MEV... 112</b>	<b>112</b>
<b>FIGURE 71 : MONTAGE UTILISÉ POUR EFFECTUER LES RECUITS SOUS VIDE DU ZIRCONIUM.....</b>	<b>113</b>
<b>FIGURE 72: EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION D'URANIUM 238 EN FONCTION DU TEMPS DE RECUIR POUR DES ÉCHANTILLONS IMPLANTÉS À 800 KEV À LA TEMPÉRATURE DE : A) 500°C, B) 550°C ET C) 600°C.....</b>	<b>114</b>
<b>FIGURE 73: SPECTRES NBS (<math>E_{\alpha} = 3,05</math> MEV) D'ÉCHANTILLONS DE ZIRCONIUM RECUIR PENDANT 20H AUX TEMPÉRATURES DE 550 ET 600°C.... 115</b>	<b>115</b>
<b>FIGURE 74 : SPECTRE NBS DES ÉCHANTILLONS RECUIR À 700°C PENDANT 1 H À DIFFÉRENTES PRESSIONS.....</b>	<b>117</b>
<b>FIGURE 75: EVOLUTION DES PROFILS DE CONCENTRATION DE L'URANIUM 238 DANS LE ZIRCONIUM EN FONCTION DU TEMPS DE RECUIR POUR DES ÉCHANTILLONS IMPLANTÉS À 400 KEV AUX TEMPÉRATURES DE 450°C, 500°C ET 550°C À LA DOSE DE 5X10<sup>15</sup> AT.CM-2.....</b>	<b>118</b>
<b>FIGURE 76: EVOLUTION DES PROFILS DE CONCENTRATION DE L'URANIUM 238 DANS LE ZIRCONIUM EN FONCTION DU TEMPS DE RECUIR POUR DES ÉCHANTILLONS IMPLANTÉS À 400 KEV AUX TEMPÉRATURES DE 450°C, 500°C ET 550°C À LA DOSE DE 1016 AT.CM-2.....</b>	<b>119</b>
<b>FIGURE 77: EVOLUTION DES PROFILS DE CONCENTRATION DE L'URANIUM 238 DANS LE ZIRCONIUM EN FONCTION DU TEMPS DE RECUIR POUR DES ÉCHANTILLONS IMPLANTÉS À 800 KEV AUX TEMPÉRATURES DE 450°C, 500°C ET 550°C À LA DOSE DE 1016 AT.CM-2.....</b>	<b>120</b>
<b>FIGURE 78: PROFIL DE CONCENTRATION DE L'URANIUM IMPLANTÉ À 800 KEV ET RECUIR PENDANT UNE DEMI-HEURE À 550°C.....</b>	<b>121</b>
<b>FIGURE 79: EVOLUTION DU NOMBRE D'ATOMES D'URANIUM CS ET CP EN FONCTION DU TEMPS POUR CHACUNE DES CONDITIONS D'IMPLANTATION ET DE RECUIR.....</b>	<b>122</b>
<b>FIGURE 80: EXEMPLE D'ÉVOLUTION DU NOMBRE D'ATOMES D'URANIUM CP EN FONCTION DE RACINE DU TEMPS POUR L'ÉCHANTILLONS IMPLANTÉS À 800 KEV.....</b>	<b>123</b>

<b>FIGURE 81: EVOLUTION DU NOMBRE D'ATOMES D'URANIUM TOTAL CT EN FONCTION DU TEMPS POUR CHACUNE DES CONDITIONS D'IMPLANTATION ET DE RECUI</b> .....	<b>124</b>
<b>FIGURE 82: REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DU BILAN DE MATIÈRE À TRAVERS UN CYLINDRE DE LONGUEUR DX ET DE SECTION DS</b> .....	<b>126</b>
<b>FIGURE 83: REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D'UNE GAUSSIENNE ET D'UNE GAUSSIENNE DÉFORMÉE (<math>B_2 &gt; 0</math>)</b> .....	<b>128</b>
<b>FIGURE 84: REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE L'EFFET D'UNE DIFFUSION, D'UNE FORCE DE TRANSPORT OU D'UNE PERTE DE MATIÈRE SUR L'ALLURE D'UNE DISTRIBUTION GAUSSIENNE « APLATIE » (<math>B_2 = 2,25</math>)</b> .....	<b>129</b>
<b>FIGURE 85: DIAGRAMME D'ARRHENIUS DE LA DIFFUSIVITÉ DE L'URANIUM DANS LE ZIRCONIUM ENTRE 450 ET 550°C. L'INCERTITUDE EST REPRÉSENTÉE PAR LA TAILLE DES POINTS EXPÉRIMENTAUX. D EST EXPRIMÉ EN CM<sup>2</sup>.S<sup>-1</sup></b> .....	<b>133</b>
<b>FIGURE 86: EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION D'URANIUM 238 EN FONCTION DU TEMPS DE RECUI POUR DES ÉCHANTILLONS IMPLANTÉS : A) À 400 KEV, 5X10<sup>15</sup> AT.CM<sup>-2</sup> RECUI À 700°C B) À 800 KEV, 1016 AT.CM<sup>-2</sup> RECUI À 800°C</b> .....	<b>135</b>
<b>FIGURE 87 : SPECTRE XPS D'UN ÉCHANTILLON DE ZIRCONIUM IMPLANTÉ EN URANIUM À UNE DOSE DE 1016 AT.CM<sup>-2</sup> ET À UNE ÉNERGIE DE 800 KEV ET RECUI PENDANT 20 H À 800°C</b> .....	<b>137</b>
<b>FIGURE 88 : SPECTRES XPS DES ÉCHANTILLONS DE ZIRCONIUM IMPLANTÉ POUR LES RAIES 4F<sub>5/2</sub> ET 4F<sub>7/2</sub> DE L'URANIUM</b> .....	<b>138</b>
<b>FIGURE 89: CORRESPONDANCE THÉORIQUE ENTRE L'ANGLE D'INCIDENCE D'ANALYSE ET LA PROFONDEUR D'ANALYSE DANS LA ZIRCONIUM</b> .....	<b>139</b>
<b>FIGURE 90: RAIES DE DIFFRACTION X DES PHASES RELATIVES AUX COMPOSÉS UXOY (FICHE JC-PDS)</b> .....	<b>140</b>
<b>FIGURE 91: SPECTRES DE DIFFRACTION X EN INCIDENCE RASANTE SUR DES ÉCHANTILLONS VIERGES, TELS QU'IMPLANTÉS, ET IMPLANTÉS À 800 KEV</b> .....	<b>141</b>
<b>FIGURE 92 : EXEMPLE D'UN PROFIL DE RÉPARTITION D'IONS IMPLANTÉS</b> .....	<b>146</b>
<b>FIGURE 93: SCHÉMA DE L'IMPLANTEUR-SÉPARATEUR DE HAUTE ÉNERGIE DE L'IPNL</b> .....	<b>147</b>
<b>FIGURE 94: REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA DIFFUSION ÉLASTIQUE</b> .....	<b>149</b>
<b>FIGURE 95: RÉTRODIFFUSION D'UNE PARTICULE INCIDENTE À UNE PROFONDEUR X D'UNE CIBLE MONOISOTOPIQUE</b> .....	<b>150</b>
<b>FIGURE 96: EXEMPLE DE LA DISTRIBUTION ÉNERGÉTIQUE DES PARTICULES <math>\alpha</math> RÉTRODIFFUSÉES SUR UN ÉCHANTILLON DE ZIRCONIUM IMPLANTÉE EN URANIUM</b> .....	<b>151</b>

<b>FIGURE 97: PHOTOGRAPHIE DE LA SOURCE D'ION ET DE LA COLONNE D'ACCÉLÉRATION DE L'ACCÉLÉRATEUR VAN DE GRAAFF 4 MV DE L'IPNL. LE TANK D'ACIER A ÉTÉ RETIRÉ POUR FAIRE CETTE PHOTOGRAPHIE.....</b>	<b>154</b>
<b>FIGURE 98: PHOTOGRAPHIE DE LA VOIE D'ANALYSE RBS DE L'IPNL.....</b>	<b>154</b>
<b>FIGURE 99 [87] : DIAGRAMME D'ARRHENIUS D'UNE DIFFUSION SOUS IRRADIATION DANS LE CAS OÙ L'ANNIHILATION PRÉDOMINE (<math>\Phi_2 &gt; \Phi_1</math>)..</b>	<b>160</b>
<b>FIGURE 100 [29] : DIAGRAMME D'ARRHENIUS DE LA DIFFUSION DE L'OR DANS L'ALUMINIUM MÉTAL SOUS IRRADIATION DE NEUTRONS.....</b>	<b>162</b>





# Liste des tableaux

<b>TABEAU 1 : RÉPARTITION DE L'ÉNERGIE LIBÉRÉE LORS D'UNE FISSION D'UN NOYAU DE <math>^{235}\text{U}</math>.....</b>	<b>16</b>
<b>TABEAU 2 : CONCENTRATION EN PRODUITS D'ACTIVATION DANS LA GAINÉ POUR UN TAUX DE COMBUSTION DE 40000 MWJ/TU EXPRIMÉE EN BQ.CM-1 DE GAINÉ POUR DIVERSE DURÉE DE REFROIDISSEMENT [15].....</b>	<b>23</b>
<b>TABEAU 3 [3] : DISTRIBUTION DES ACTINIDES (ÉMETTEURS <math>\alpha</math>) EN BQ.G-1 EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA GAINÉ À UN TAUX DE COMBUSTION DE 29400 MWJ/T.....</b>	<b>25</b>
<b>TABEAU 4 [3] : DISTRIBUTION DES RADIOÉLÉMENTS EN BQ.G-1 EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA GAINÉ À UN TAUX DE COMBUSTION DE 29400 MWJ/TU.....</b>	<b>27</b>
<b>TABEAU 5 [1]:CLASSIFICATION DES DÉCHETS RADIOACTIFS SELON L'ANDRA.....</b>	<b>29</b>
<b>TABEAU 6 : VALEUR ÉNERGÉTIQUE DU MAXIMUM DE LA DISTRIBUTION DU PF M=90 AUX DIFFÉRENTS TEMPS D'IRRADIATION POUR <math>\text{UO}_2</math>.....</b>	<b>40</b>
<b>TABEAU 7 : VALEUR ÉNERGÉTIQUE DU MAXIMUM DE LA DISTRIBUTION DU PF M=90 AUX DIFFÉRENTS TEMPS D'IRRADIATION POUR <math>\text{PUO}_2</math>.....</b>	<b>40</b>
<b>TABEAU 8 : CAS DE L'URANIUM : EPAISSEURS DE ZIRCONÉ FORMÉE EN FONCTION DU TEMPS, ET INCERTITUDES SUR LES RÉSULTATS.....</b>	<b>43</b>
<b>TABEAU 9 : CAS DU PLUTONIUM : EPAISSEURS DE ZIRCONÉ FORMÉE EN FONCTION DU TEMPS, ET INCERTITUDES SUR LES RÉSULTATS.....</b>	<b>44</b>
<b>TABEAU 10: EVOLUTION DE L'ÉCART TYPE DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES ISSUS DE LA CIBLE D'<math>\text{UO}_2</math> AVEC LE TEMPS D'IRRADIATION. ....</b>	<b>46</b>
<b>TABEAU 11: EVOLUTION DE L'ÉCART TYPE DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES ISSUS DE LA CIBLE DE <math>\text{PUO}_2</math> AVEC LE TEMPS D'IRRADIATION.....</b>	<b>46</b>
<b>TABEAU 12 : EVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE DE LA CIBLE EN FONCTION DU TEMPS POUR LA MASSE 90.....</b>	<b>53</b>
<b>TABEAU 13 : RÉSULTATS OBTENUS POUR LA PARTIE OXYDATION POUR LA MASSE 90. EMAX EST L'ÉNERGIE AU MAXIMUM DE LA GAUSSIENNE REPRÉSENTANT LE SPECTRE ÉNERGÉTIQUE APRÈS TIRR D'IRRADIATION... 54</b>	<b>54</b>
<b>TABEAU 14 : RÉSULTATS OBTENUS POUR LA PARTIE OXYDATION POUR LA MASSE 136. EMAX EST L'ÉNERGIE AU MAXIMUM DE LA GAUSSIENNE REPRÉSENTANT LE SPECTRE ÉNERGÉTIQUE APRÈS TIRR D'IRRADIATION... 55</b>	<b>55</b>

<b>TABLEAU 15 : CAS DE LA MASSE 90 : EVOLUTION DE L'ÉCART TYPE DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION.....</b>	<b>57</b>
<b>TABLEAU 16 : CAS DE LA MASSE 136 : EVOLUTION DE L'ÉCART TYPE DES SPECTRES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION.....</b>	<b>57</b>
<b>TABLEAU 17 : CAS DE LA MASSE 90 : RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE LA DIFFUSION DE L'URANIUM DANS LA ZIRCONÉ.....</b>	<b>64</b>
<b>TABLEAU 18 : CAS DE LA MASSE 136 : RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE LA DIFFUSION DE L'URANIUM DANS LA ZIRCONÉ.....</b>	<b>64</b>
<b>TABLEAU 19 : BILAN DES DIFFÉRENTES VITESSES D'OXYDATION OBTENUES.....</b>	<b>66</b>
<b>TABLEAU 20: QUANTITÉ D'OXYGÈNE AJOUTÉE DANS LE ZIRCONIUM EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPÉRATURE DE RECUIT.....</b>	<b>76</b>
<b>TABLEAU 21 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION APPARENTS DE L'OXYGÈNE DANS LA ZIRCONÉ DÉDUITS DES CINÉTIQUES D'OXYDATION DU ZIRCONIUM SOUS DIFFÉRENTES PRESSIONS PARTIELLES D'OXYGÈNE.....</b>	<b>78</b>
<b>TABLEAU 22 : ENERGIES D'ACTIVATION ET FACTEURS PRÉ-EXPONENTIELS DÉDUITS DU DIAGRAMME D'ARRHENIUS (FIGURE 49).....</b>	<b>79</b>
<b>TABLEAU 23 : TEMPÉRATURE DE LA CIBLE : 480°C : EPAISSEUR DE ZIRCONIUM OXYDÉ EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA FLUENCE DE 129XE..</b>	<b>84</b>
<b>TABLEAU 24 : TEMPÉRATURE DE LA CIBLE : 280°C : EPAISSEUR DE ZIRCONIUM OXYDÉ EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA FLUENCE DE 129XE..</b>	<b>84</b>
<b>TABLEAU 25 : POURCENTAGE VOLUMIQUE DE ZIRCONÉ QUADRATIQUE EN FONCTION DE LA FLUENCE POUR LES ÉCHANTILLONS IRRADIÉS À LA TEMPÉRATURE DE 480°C.....</b>	<b>91</b>
<b>TABLEAU 26 : COEFFICIENTS DIRECTEURS DES DROITES PRÉSENTÉES SUR LA FIGURE 60.....</b>	<b>95</b>
<b>TABLEAU 27 : RÉSUMÉ DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES NÉCESSAIRES AU CALCUL DES DÉBITS DE DOSE.....</b>	<b>98</b>
<b>TABLEAU 28: POUVOIRS D'ARRÊT DU ZIRCONIUM POUR DIFFÉRENTES MASSES DE PRODUITS DE FISSION.....</b>	<b>98</b>
<b>TABLEAU 29 : CONDITIONS D'IMPLANTATION DE L'URANIUM DANS LE ZIRCONIUM ET LA ZIRCONÉ.....</b>	<b>109</b>
<b>TABLEAU 30 : CONCENTRATIONS ATOMIQUES DE L'URANIUM IMPLANTÉ AU MAXIMUM DES PROFILS.....</b>	<b>110</b>
<b>TABLEAU 31 : EPAISSEUR DE ZIRCONÉ EN FONCTION DES TEMPÉRATURES DE RECUITS (LE TEMPS DE RECUI ÉTANT SYSTÉMATIQUEMENT 20 HEURES).....</b>	<b>115</b>
<b>TABLEAU 32 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DÉDUITS DE L'ANALYSE DES PROFILS DE DISTRIBUTION DE L'URANIUM DANS LE ZIRCONIUM.....</b>	<b>131</b>

<b>TABLEAU 33 : COMPARAISON ENTRE LES DIFFÉRENTS COEFFICIENTS DE DIFFUSION APPARENTS DE L'URANIUM DANS LE ZIRCONIUM.....</b>	<b>132</b>
<b>TABLEAU 34 : ENERGIE D'ACTIVATION ET FACTEUR PRÉ-EXPONENTIEL DU DIAGRAMME D'ARRHENIUS POUR LES TROIS SORTES D'ÉCHANTILLON..</b>	<b>133</b>
<b>TABLEAU 35 : CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS DE ZIRCONÉ ANALYSÉS PAR XPS.....</b>	<b>137</b>
<b>TABLEAU 36 : ENERGIE DE LIAISON DES OXYDES D'URANIUM [78, 79].....</b>	<b>138</b>
<b>TABLEAU 37 : POURCENTAGE VOLUMIQUE DE ZIRCONÉ QUADRATIQUE CONTENU DANS DIFFÉRENTS TYPES D'ÉCHANTILLONS.....</b>	<b>141</b>